

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

AIMÉ RAMUZ

Ingénieur-Chimiste I. C. M.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALUMINATES ALCALINO-
TERREUX ET A LA PRODUCTION DE L'ALUMINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Mars 1947 devant la Commission d'examen

MM. M. MOUSSERON.... *Président.*

P. RÉMY-GENNETÉ.)
E. CARRIÈRE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
(12), BOULEVARD SAINT GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Nom du candidat : **RAMUZ.**

Prénom : **Aimé.**

Date de la soutenance : 12 Mars 1947.

Numéro d'ordre : .

RAMUZ (Aimé). — Contribution à l'étude des aluminates alcalino-terreux et à la production de l'alumine. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 47 p., 3 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° .

RAMUZ (Aimé). — Contribution à l'étude des aluminates alcalino-terreux et à la production de l'alumine. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 47 p., 3 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° .

RAMUZ (Aimé). — Contribution à l'étude des aluminates alcalino-terreux et à la production de l'alumine. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 47 p., 3 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° .

RAMUZ (Aimé). — Contribution à l'étude des aluminates alcalino-terreux et à la production de l'alumine. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 47 p., 3 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° .

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

AIMÉ RAMUZ

Ingénieur-Chimiste I. C. M.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALUMINATES ALCALINO-
TERREUX ET A LA PRODUCTION DE L'ALUMINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 Mars 1947 devant la Commission d'examen.

MM. M. MOUSSERON.... *Président.*

P. RÉMY-GENNETÉ. }
E. CARRIÈRE..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen. . . . MM. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie
générale.

Professeurs honoraires { E. FABRY, E. BATAILLON, R. JACQUES, J. PAVIL-
LARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

Maîtres de Conférences honoraires : F. MOURGUES et L. MAURY.

	MM.	
<i>Professeurs</i>	{	G. REBOUL. Physique.
		E. TURRIÈRE Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT Mathématiques pures.
		L. GAY Chimie.
		J. SOULA Mathématiques.
		E. CARRIÈRE Chimie.
		M. MOUSSERON Chimie.
		L. EMBERGER Botanique.
		CH. BOUHET. Physique.
		G. DENIZOT Géologie.

	MM.	
<i>Maîtres de Conférences</i>	{	DIVÉ. Mathématiques.
		O. TUZET (Mlle) Zoologie.
		P. CHATELAIN. Minéralogie.
		G. CAUQUIL (Mlle). Chimie.

	MM.
<i>Secrétaire.</i>	F. RUFFIE.
<i>Secrétaire honoraire</i>	L. DUBOIS.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MAX MOUSSERON
Directeur de l'Institut de Chimie

Respectueux hommages.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR PAUL REMY-GENNETÉ

En témoignage de profonde gratitude.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALUMINATES ALCALINO-TERREUX ET A LA PRODUCTION DE L'ALUMINE

Par AIMÉ RAMUZ
Ingénieur-chimiste I. C. M.

Le travail que nous exposons ci-après a été exécuté sous la direction de M. le Professeur P. Remy-Genneté, à l'Institut de Chimie de Montpellier.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre profonde gratitude pour les directives que nous avons reçues de lui et les marques d'estime et de bienveillance qu'il nous a accordées au cours des années pendant lesquelles il fut notre professeur, puis notre directeur de thèse.

Notre reconnaissance va également à M. le Professeur M. Mousseron, Directeur de l'Institut de Chimie de Montpellier, qui nous accordait, au moment où les conditions de travail étaient particulièrement difficiles, le maximum de facilités pour entreprendre et poursuivre nos recherches.

A M. le Professeur Valensi, qui voulait bien nous donner des conseils pour l'orientation de ces recherches, sur un plan qui lui était familier.

A M. le Doyen Mathias et à la Faculté des Sciences de Montpellier, pour l'accueil qui nous était réservé pendant les années de nos études.

Nous prions MM. les Membres de la Commission d'examen d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du jury.

INTRODUCTION

Ayant eu l'occasion de suivre des travaux de recherches visant à l'utilisation de bauxites et latérites riches en silice en vue de l'extraction de l'alumine, nous nous sommes rendu compte très rapidement de la pauvreté de la bibliographie sur ce sujet. Car, si les études sur l'alumine et l'aluminium constituent un des domaines de la chimie minérale, qui a le plus retenu l'attention des chercheurs au cours de ces vingt dernières années, il n'en est pas moins vrai que la littérature, quoique fournie en apparence, est souvent bien incomplète, surtout quand on pousse les investigations sur certains points spéciaux.

Il faut peut-être chercher la raison de ces réticences dans le fait que les usines spécialisées dans la production de l'alumine calcinée anhydre, intermédiaire indispensable pour passer à l'aluminium métal, n'ont pas intérêt à publier *in extenso* certains de leurs travaux scientifiques et aussi certaines de leurs méthodes analytiques. Quoi qu'il en soit, les procédés décrits et brevetés se rapportent avant tout à l'utilisation des bauxites et latérites pauvres en silice réclamées par la mise en œuvre du procédé Bayer, appliqué dans la presque totalité des usines. Par contre, le sujet qui nous intéresse, c'est-à-dire l'utilisation de minerais riches en silice, ne donne lieu qu'à des publications souvent peu précises et même contradictoires.

Dans le courant des deux dernières guerres mondiales, on s'est beaucoup occupé de l'utilisation des argiles pour la production d'alumine. Des procédés ont été industriellement mis en œuvre dans des pays pratiquement dépourvus de gisements de bauxites et de latérites.

Au cours des hostilités de 1939 à 1945, cette question a été reprise avec ardeur. Nous en reparlerons brièvement plus loin en donnant connaissance des principaux travaux connus effectués dans ce domaine. Mais il est bien certain, qu'avec le retour à l'économie de paix et aux échanges internationaux, la production d'alumine en partant d'argiles perd tout son intérêt. Il y a par le monde des tonnages pratiquement illimités de bauxites et latérites siliceuses mais à haute teneur en alumine, qui n'attendent qu'à être transformées en alumine, et qui rendent sans intérêt, pour le moment tout au moins, l'utilisation d'argiles riches en alumine, comme matières premières de cette dernière, ces argiles ayant d'autres applications industrielles qui en réclament des tonnages toujours plus importants.

Il deviendra cependant toujours plus indispensable, pour la production de l'alumine, intermédiaire pour la fabrication d'aluminium, de se tourner vers les bauxites et latérites riches en silice, presque

complètement négligées jusqu'à ce jour. Et ceci, d'autant plus que l'industrie de l'aluminium est en plein épanouissement.

La production de ce métal, qui était en 1938, si nous nous en rapportons au *Mining Journal* de 947.000 tonnes est passée en 1944 à 1.970.000 tonnes.

Certaines usines de guerre des Etats-Unis ont été fermées en 1945, les conditions de travail (éloignement des centres d'extraction des minerais, prix trop élevé du courant, etc.) ne leur permettant plus, en économie de paix, de produire l'aluminium à un prix de revient normal. Toutefois, malgré ces fermetures d'usines, la production mondiale d'aluminium doit dépasser à cette heure 1.200.000 tonnes par an (les chiffres de production de l'U. R. S. S. n'étant pas connus).

Et pourtant, cette production considérable se révèle déjà insuffisante pour faire face aux besoins toujours croissants de la consommation mondiale et des industries transformatrices. Que sera-ce, alors, quand les navires de 8.000 tonnes, actuellement en voie de construction, auront pris la mer et donneront des résultats satisfaisants ? Que sera-ce quand les couvertures d'habitation seront réalisées en aluminium, comme on l'envisage présentement pour certains pays ? Alors que les constructeurs de wagons de chemins de fer, de charpentes métalliques, d'automobiles s'orientent vers une utilisation de plus en plus massive de l'aluminium ?

Aussi avons-nous pensé qu'il serait intéressant :

de vérifier sur le plan scientifique certaines des données confuses des travaux de nos devanciers, et, pour cela, avant tout, d'établir des méthodes analytiques sûres,

puis, ces résultats théoriques acquis, de tirer des conclusions qui permettent de trouver rationnellement une méthode de traitement des minerais envisagés.

Nous espérons ainsi apporter une modeste contribution à l'étude du problème posé et aider à la valorisation de ces minerais à haute teneur en silice.

La solution réside pour le moment, comme les conclusions de notre travail l'indiquent, dans le traitement de ces bauxites par la chaux. Nous avons confirmé cette conclusion par des essais comparatifs de traitement avec les composés du baryum et du magnésium.

Nous hésitions à donner une publicité à ces travaux puisqu'ils découlent en quelque sorte de recherches industrielles, dont nous avons été appelé à avoir connaissance.

Ceux-ci étant toutefois couverts par des brevets, nous ne pouvons leur causer de préjudice. Par contre, nous pouvons croire que le fait d'indiquer des méthodes d'analyse, des courbes de réaction et des conclusions fixant les conditions optima de rendement, de tempéra-

ture, etc., constitueront un apport utile à une œuvre qui peut permettre l'utilisation de tonnages pratiquement presque illimités de minerais existant dans de nombreuses régions du globe, négligés jusqu'à ce jour, et un abaissement des prix de revient d'un métal ayant pris une des premières places dans l'économie mondiale.

Pour apporter plus de clarté dans l'exposé de nos travaux et le rendre aussi plus actuel et plus utile, nous avons pensé bien faire en abordant certaines questions de matières premières et de procédés.

Nous traiterons donc, successivement, les différents points sur lesquels portaient nos recherches et nos études, tant de laboratoire que de bibliographie et divisons notre travail en chapitres qui sont :

I. — Quelques considérations d'ordre général sur les aluminates alcalino-terreux.

II. — Les bauxites et les latérites, minerais d'aluminium.

III. — Nouveaux procédés pour la production d'alumine (bauxites et argiles).

IV. — Les méthodes d'analyse de l'aluminate de calcium.

V. — L'aluminate mono-calcique. Conditions de formation. Propriétés.

VI. — Production industrielle de l'alumine par l'aluminate monocalcique.

VII. — L'aluminate de baryum.

VIII. — L'aluminate de magnésium.

IX. — Conclusions.

CHAPITRE PREMIER

QUELQUES CONSIDÉRATIONS D'ORDRE GÉNÉRAL SUR LES ALUMINATES ALCALINO-TERREUX

La question des aluminates alcalino-terreux est assez complexe, et jusqu'à maintenant semble n'avoir pas beaucoup retenu l'attention des chercheurs. Serait-ce en raison du manque de méthodes d'analyses des produits formés, ou de la difficulté d'en trouver de rigoureuses ? Ces méthodes doivent en effet permettre d'isoler le composé obtenu à l'état pur, avant de le soumettre à l'analyse, tout particulièrement lorsqu'il s'agit de réactions à l'état solide. Il faut admettre qu'il est rare qu'une réaction soit complète, et, même dans ce cas, comment isoler l'aluminate des matières premières n'ayant pas réagi ? Tout le problème consiste à trouver soit un dissolvant du composé formé, n'attaquant pas les corps initiaux en excès, soit un dissolvant des corps initiaux respectant l'aluminate. Si la question est assez simple dans le cas des aluminates de baryum solubles dans l'eau (nous verrons toutefois les réserves à faire dans ce cas touchant notamment une solubilisation partielle de la baryte en excès), il n'en va pas de même dans le cas des aluminates de calcium et de magnésium qui ne sont que très légèrement solubles dans l'eau ; et de plus presque immédiatement hydrolysés. Nous nous sommes attaché à mettre au point des méthodes d'analyse notamment en ce qui concerne l'aluminate de calcium.

Ces aluminates peuvent se préparer suivant trois méthodes :

- a) Par voie humide ;
- b) Par fusion ;
- c) Par réaction à l'état solide.

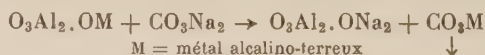
a) *Méthodes par voie humide.* — Ce sont sur ces méthodes et sur les aluminates obtenus par ces procédés que l'on trouve le plus de renseignements. Nous n'insisterons pas sur cette question qui présente peu d'intérêt dans les recherches que nous avons entreprises.

b) *Méthodes par fusion.* — Elles consistent à fondre ensemble les oxydes alumine d'une part, chaux, baryte ou magnésie, d'autre part. On arrive dans ce cas-là à une combinaison complète. Cependant, quand on cherche à produire l'aluminate à partir de bauxite et non

plus d'alumine pure, la silice contenue dans le minerai entre en combinaison avec l'alumine et les bases alcalino-terreuses donnant des silicates complexes. On obtient par cette voie un aluminat souillé de silice, qu'il sera nécessaire de désilicater, pour obtenir une alumine pure. D'autre part, cette méthode exige une température élevée : 1 600° pour l'aluminat de calcium, 1 700° environ pour l'aluminat de baryum et 2 135° pour l'aluminat de magnésium.

c) *Méthodes par réaction à l'état solide.* — Les réactions à l'état solide ont été tout particulièrement étudiées par Hedvall (1), Jander (2), Huttig (3). Nous n'étudierons pas ici le mécanisme de réaction, mode de formation, etc. Nous nous bornerons à rappeler le principe de ces réactions : lorsque l'on chauffe à une température déterminée un mélange intime de deux composés, par exemple d'alumine et de base alcalino-terreuse, il y a réaction en dessous du point de fusion de chacun des composés avec formation d'aluminat, cette réaction étant la conséquence d'une migration d'ions au sein du mélange solide. C'est sur ces réactions à l'état solide qu'ont porté nos recherches. En ce qui concerne leur application à la production d'alumine, ces réactions se sont révélées très fécondes, du fait en particulier qu'elles permettent d'obtenir des aluminats pratiquement exempts de silice en raison de la température relativement basse de réaction.

Nous pouvons dès maintenant nous faire une idée du processus permettant de passer des aluminats alcalino-terreux à l'alumine : la première phase de la réaction consistera à transformer l'aluminat alcalino-terreux en aluminat de sodium par une double décomposition avec du carbonate de sodium suivant l'équation :



Il suffira ensuite de précipiter l'alumine de la solution d'aluminat de sodium.

Nous avons étudié les aluminats de calcium, baryum, magnésium. Nous avons laissé de côté l'aluminat de strontium peu intéressant dans le cas qui nous occupait, du fait de la rareté des minerais de strontium vis-à-vis des minerais de calcium, baryum, magnésium.

Nous nous sommes appliqué à rechercher quel était l'aluminat qui constituait le terme de passage le plus intéressant à l'alumine, principalement aux points de vue de la température de formation, de la vitesse de réaction, de l'obtention d'une réaction la plus complète possible.

Les matières premières alumineuses que nous avons utilisées sont les bauxites et latérites. Aussi, avons-nous jugé utile de donner quelques renseignements sur leur composition et leur nature.

CHAPITRE II

LES BAUXITES ET LATÉRITES, MINÉRAIS D'ALUMINIUM

La bauxite, principal minéral d'aluminium, tire son nom du village des Baux où elle a été découverte en 1822 par Berthier. Elle est tout particulièrement abondante en Europe, dans le bassin méditerranéen et notamment dans le Midi de la France, où elle constitue des gisements d'une importance considérable.

La bauxite est une roche, partiellement cristallisée, en majeure partie formée d'éléments colloïdaux. Elle est opaque sous le microscope, en plaque mince.

À côté de l'alumine, le principal constituant, elle renferme des oxydes de fer, de titane, de la silice, parfois un peu de chaux et d'autres éléments à très faible teneur.

Il est intéressant de connaître les combinaisons dans lesquelles ces divers constituants peuvent entrer dans la bauxite. La nature des combinaisons peut en effet avoir une certaine influence sur l'extraction de l'aluminium ou du fer, comme sur les modes de traitement à appliquer à la bauxite. Nous étudierons successivement les combinaisons de l'aluminium, du fer, du titane, du silicium.

Les principaux ouvrages auxquels nous nous sommes référés sont ceux de : de Lapparent (4), Lacroix (5), Fox (6).

ALUMINE. — L'alumine, dans la bauxite, existe principalement sous trois formes : une forme cristallisée, la gibbsite $\text{O}_3\text{Al}_2, 3\text{OH}_2$, et deux formes colloïdales, parfois combinées à la silice (Fox).

D'après de Lapparent, à côté de la gibbsite, on rencontre deux combinaisons monohydratées, le diaspoire et la boehmite, de même formule chimique $\text{O}_3\text{Al}_2.\text{OH}_2$, mais de nature cristallographique différente.

FER. — La coloration rouge des bauxites est une preuve de l'existence d'oxydes de fer hydratés, probablement colloïdaux.

De Lapparent a reconnu les combinaisons définies suivantes : oligiste O_3Fe_2 , goëthite $\text{O}_3\text{Fe}_2.\text{OH}_2$. Ces oxydes sont très intimement liés à l'alumine.

Györki (7) a consacré une étude assez complète aux composés du fer dans les bauxites hongroises. De ces recherches, il ressort que :

1° Dans la bauxite, le fer se trouve à l'état d'hydroxyde type limonite et d'oxyde type hématite.

2° Tout le fer n'est pas à l'état d'oxyde. Il existe également des composés du fer insolubles dans l'acide chlorhydrique. Selon toute vraisemblance, ces composés sont de l'hydrosilicate de fer ou de l'aluminate de fer (spinelle de fer).

2° Le fait que le fer est partiellement lié à la silice ou à l'alumine explique que, jusqu'à maintenant, on ne soit pas arrivé à déferriquer complètement la bauxite ou à séparer complètement l'oxyde de fer de l'alumine.

Ces conclusions sont basées sur l'étude de la solubilisation dans l'acide chlorhydrique des composés du fer de la bauxite.

D'autre part, l'étude de la bauxite aux rayons X a confirmé l'existence de silicate et de spinelle (Rooksby) (8).

TITANE. — Le titane est dans la bauxite un élément d'importance secondaire du fait de son pourcentage relativement faible (de 1 à 3 o/o).

D'après Arsondaux (9) le titane est à l'état d'acide métatitanique TiO_3H_2 . Selon de Lapparent, au contraire, le titane se trouve sous forme de rutile ou d'anatase O_2Ti .

SILICE. — La majorité des auteurs, minéralogistes ou chimistes, s'accordent pour affirmer que l'on ne rencontre pas dans la bauxite de silice à l'état libre. On a attribué au silicate d'aluminium qui existerait dans la bauxite des formules diverses. Selon de Lapparent la silice est à l'état de kaolinite $2O_2Si$, O_3Al_2 , $2OH_2$. C'est également l'avis de Arsondaux (10).

Ces formules sont dans l'ensemble hypothétiques. Si, en effet, on peut affirmer que la bauxite ne renferme pas de silice libre, il est très difficile de se prononcer sur la nature des combinaisons silicatées, et, ceci d'autant plus que dans pratiquement tous les cas, ces silicates se présentent à l'état colloïdal, plus ou moins intimement liés aux gels d'alumine et de fer.

LES LATÉRITES. — Elles proviennent de la décomposition de roches volcaniques quelconques, décomposition s'effectuant encore maintenant sous les climats tropicaux. On a voulu voir dans le phénomène de latéritisation l'origine des bauxites. Du reste, la plupart des auteurs ne font, entre latérites et bauxites, qu'une différence artificielle et appellent bauxites des latérites riches en alumine.

CHAPITRE III

NOUVEAUX PROCÉDÉS POUR LA PRODUCTION D'ALUMINE

Jusqu'en 1939, le procédé appliqué industriellement et presque universellement pour la production d'alumine était le procédé Bayer. Sans doute, des recherches avaient été faites et des brevets pris, ayant trait à l'obtention de l'alumine en passant par les aluminates alcalino-terreux, mais, à notre connaissance, aucune réalisation industrielle n'avait suivi. A côté des raisons économiques (telles que prix de revient trop élevé de l'alumine, difficultés de la réalisation pratique) freinant la mise en œuvre de ces procédés, on peut, croyons-nous, donner une raison plus générale. Les usines installées dans le monde ayant été équipées en vue de l'application du procédé Bayer, disposant alors des tonnages de bauxites à faible teneur en silice nécessaires à l'approvisionnement de leurs ateliers de fabrication pour la réalisation desquels des capitaux considérables avaient été investis, n'avaient aucune raison d'abandonner leurs installations existantes, et d'amortir les sommes énormes qu'elles représentaient, simplement pour le plaisir de changer leur processus de fabrication. Ceci leur étant d'autant plus facile, que la presque totalité des usines produisant de l'alumine et de l'aluminium formait un consortium international détenant un monopole de fait.

Avec le début de la guerre, le problème se modifiait du tout au tout du fait des barrières infranchissables ou des difficultés d'approvisionnement s'élevant entre pays producteurs de bauxites et latérites et pays transformateurs.

C'est ainsi que d'immenses usines de production d'alumine furent créées surtout aux Etats-Unis et au Labrador. Mais ces usines ne disposaient souvent que de minerais indigènes, bauxites et argiles ne remplissant pas les conditions requises par le procédé Bayer (teneur en silice de 5 o/o au maximum). On fut donc conduit à mettre au point des procédés nouveaux permettant l'utilisation de minerais riches en silice. Certains de ces procédés ont actuellement perdu beaucoup de leur intérêt avec le retour à l'économie de paix, et, comme nous l'avons signalé, une partie des usines travaillant suivant ces méthodes a dû être fermée.

Nous mentionnerons maintenant les principaux procédés mis au point durant ces trente dernières années, utilisant comme intermédiaires les aluminates alcalino-terreux. Nous signalerons ensuite, sous le titre « Procédés divers », notamment deux procédés qui ont été appliqués industriellement durant cette dernière guerre en Amérique.

1. PROCÉDÉS PAR FUSION. — En 1919 la Société Rochette Frères résidant en France déposait un brevet (II) relatif au traitement au four électrique d'un mélange chaux-bauxite, qui, par fusion et réduction partielle à l'aide de carbone, permet la production d'aluminate de calcium fondu et d'un ferro-alliage renfermant, à côté du fer, le titane et le silicium du minerai. D'après les inventeurs, l'aluminate de calcium moins dense surnagerait pratiquement débarrassé des oxydes étrangers et notamment de la silice. Dès 1928 M. L. Herry, éminent ingénieur-électricien belge, reprenait l'étude du problème et réalisait tant en semi-industrie que par des démonstrations industrielles, un procédé dont la base est similaire à celle du procédé Rochette, solutionnant les points que celui-ci avait laissés dans l'ombre, notamment l'élimination de la silice partiellement restée, contrairement aux dires de la Société Rochette, dans la masse fondue séparée par densité.

Un autre procédé par fusion et réduction a été mis au point par la Société des Usines électriques et chimiques de la Lonza à Waldshut (Baden) (12). Ce procédé consiste à préparer au four électrique du carbure de calcium par fusion de chaux en présence d'anthracite, et à introduire dans ce carbure fondu la bauxite. On obtient un alliage fer-titane-silicium et de l'aluminate de calcium.

2. PROCÉDÉS PAR RÉACTION A L'ÉTAT SOLIDE. — Citons d'abord un brevet de la Société des Usines électriques et chimiques de la Lonza à Waldshut (Baden) (13) basé sur la cuisson au four à moufle d'un mélange de bauxite et de carbonate de calcium à une température de 1200 environ et en milieu oxydant. La masse cuite est lessivée par une solution de carbonate de sodium. La solution d'aluminate de sodium obtenue est ensuite débarrassée de la silice qu'elle contient et de l'excès de carbonate de sodium par une addition de chaux vive. Cette addition n'est du reste en général pas nécessaire, la cuisson en milieu oxydant ayant la propriété, suivant les inventeurs, d'empêcher le passage de la silice à l'état de silicate soluble.

La Société Dyckerhoff Portland-Zement Werke A. G. résidant en Allemagne, a déposé un brevet (14) suivant lequel la cuisson de bauxite et de chaux est faite à 1400°-1450°. La particularité du procédé réside dans le mode de lessivage de la masse cuite, qui est effectué par une liqueur de soude en présence de quantités importantes de matières déjà lessivées, ce qui permet l'obtention d'aluminate de sodium exempt de silice.

3. PROCÉDÉS SÉAILLES. — Nous donnerons maintenant un résumé des très nombreux brevets pris par M. Jean-Charles Séailles (15) résidant en France, pour la production d'alumine en passant par l'aluminate de calcium. Nous insisterons uniquement sur ceux de ces brevets qui ont trait à la préparation d'aluminates alcalino-terreux. Sur les 19 brevets que nous avons examinés, 3 ont trait directement à la préparation de l'aluminate de calcium dont 2 à partir de bauxites, 1 à partir d'argiles, par réaction à l'état solide.

L'addition 2 n° 34 231 au brevet n° 634 430, traite de la calcination du minerai alumineux avec la base alcalino-terreuse en proportion dépassant 3 molécules de base pour 1 molécule d'alumine ou de silice, à une température supérieure à 1 000°.

Le brevet n° 800 551 vise au traitement du minerai par un réducteur, ceci pour réduire les oxydes de fer à l'état de fer métallique ou les amener à l'état d'oxydes ne pouvant se combiner avec la chaux.

Le brevet n° 870 583 expose un procédé permettant à partir de matières ferrugineuses, d'obtenir du fer à l'état de fonte ou de métal, de l'alumine et éventuellement du ciment hydraulique. Ce procédé est basé sur la cuisson de matières argileuses ou de résidus miniers (schistes houillers, p. ex.) avec de la chaux en atmosphère réductrice. On recueille le fer par coulée et extrait l'aluminate de calcium du clinker par un procédé connu. Le résidu peut être utilisé pour la fabrication de ciment, après addition de matières de correction appropriées.

Tous les autres brevets ont trait soit à la préparation d'aluminates alcalino-terreux par voie humide, soit au traitement de ces aluminates par un procédé quelconque pour en extraire l'alumine. Selon l'inventeur, il est plus économique et plus aisé d'épuiser l'aluminate alcalino-terreux par l'eau que de le traiter par du carbonate de sodium.

4. PROCÉDÉS DIVERS. — Treadwell et Schneeberger (16) ont proposé un procédé d'attaque du kaolin et des argiles permettant d'extraire l'alumine de ces minerais. Le kaolin est traité par un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de calcium à une température de 850°-900°. On obtient une masse fondue que l'on lessive à l'eau chaude. On filtre. Le filtrat est traité par un courant de gaz carbonique à 70°, après neutralisation partielle, en vue de la précipitation de l'alumine. On obtient ainsi une alumine exempte de fer. Il passe au maximum 1 o/o de silice dans la solution d'aluminate de sodium.

A partir de 1942, les Américains, devant les difficultés presque insurmontables des importations de minerais étrangers, ont cherché et appliqué des procédés nouveaux pour traiter des minerais indigènes riches en silice. A notre connaissance, deux procédés ont été mis en œuvre industriellement : un procédé de traitement des argiles par l'acide sulfurique et un procédé combiné faisant intervenir suc-

cessivement le processus Bayer et un processus de clinkérisation pour le traitement des bauxites.

Le procédé à l'acide sulfurique mis au point par Walthall, Miller et Striplin (17) repose sur le traitement de l'argile par l'acide sulfurique. La solution de sulfate d'aluminium obtenue par filtration est traitée par l'acide manganoux, en vue de l'élimination du sulfate de fer, puis agitée avec 1 o/o du résidu de la première filtration pour la désilicater. La solution de sulfate d'aluminium est alors évaporée à sec et le sulfate cristallisé est décomposé par chauffage à 1 000°. Finalement, l'alumine est lavée avec de l'acide sulfurique dilué.

Le procédé combiné a été étudié par R. W. Brown. Une large description en a été faite par Gould (18). Ce procédé permet de traiter les bauxites siliceuses contenant jusqu'à 18 o/o de silice. Il consiste à traiter d'abord la bauxite suivant le procédé Bayer. Les boues rouges résiduelles du traitement sont alors calcinées à une température de 800°-900° avec du carbonate de sodium et du calcaire. La masse clinkérisée est lessivée par l'eau, la liqueur obtenue va rejoindre la liqueur d'aluminate de sodium résultant de l'application du processus Bayer. Ce procédé fut industriellement appliqué à partir de décembre 1943.

Ces deux procédés sont, nous le voyons, d'une réalisation industrielle assez complexe et économiquement assez coûteuse.

Nous arrêterons ici ces descriptions de brevets et procédés. Signalons cependant que, depuis une trentaine d'années, on a publié dans tous les pays des centaines de brevets relatifs à l'obtention de l'alumine, et ceci par les voies les plus diverses.

CHAPITRE IV

LES MÉTHODES D'ANALYSE DE L'ALUMINATE DE CALCIUM

Le problème de l'analyse des mélanges cuits de chaux et d'alumine est assez complexe. Il s'agit en effet de séparer quantitativement en vue du dosage l'alumine et la chaux libres (n'ayant pas réagi l'une avec l'autre) d'une part, et l'alumine et la chaux combinées à l'état d'aluminate de calcium, d'autre part. Nous caractériserons ensuite les aluminates formés en nous basant sur les résultats analytiques, par le rapport alumine/chaux.

Nous examinerons d'abord les méthodes de dosage de chacun de ces éléments dans le mélange, avant de passer à l'exposé de la méthode générale d'analyse dudit mélange.

Nous étudierons successivement le dosage de :

la chaux non combinée,

l'alumine non combinée,

l'alumine et la chaux combinées.

DOSAGE DE LA CHAUX NON COMBINÉE

Toute la question consiste à trouver un dissolvant de la chaux n'attaquant ni l'aluminate ni l'alumine. Diverses méthodes ont été proposées que nous examinerons rapidement.

1. MÉTHODE A L'ALCOOL ABSOLU. — Tout d'abord, citons la méthode de Dufau (19). Elle est basée sur la formation d'alcoolate de calcium. La masse cuite est traitée par l'alcool absolu bouillant additionné de 1 o/o d'acide nitrique (l'acide nitrique est sans action sur l'aluminate). Cette méthode s'est révélée, lors de nos essais, assez inconstante.

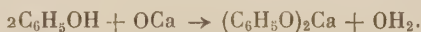
2. MÉTHODE AU SACCHAROSE. — Nous avons pensé utiliser une méthode faisant appel à la formation de saccharate de calcium, en traitant le produit cuit par une solution de saccharose. Mais les résultats sont variables suivant le temps d'agitation du produit cuit avec la solution sucrée, et ne nous ont pas donné satisfaction.

3. MÉTHODE AU GLYCÉROL. — Lerch et Bogue (20) ont mis au point une méthode basée sur la dissolution de la chaux dans le mélange glycérol-alcool. On introduit 1 g. de matière dans un mélange glycérol-alcool contenant en volume une partie de glycérol anhydre pour cinq parties d'alcool absolu (Ce mélange doit être neutre à la phénol-phthaléine). Après 20 minutes d'ébullition avec réfrigérant à reflux, on titre la chaux avec une solution 0,2N d'acétate d'ammonium. Il se produit la réaction :



Le calcul de la chaux se fait en se basant sur la réaction ci-dessus. Cette méthode est exacte, mais son emploi n'est pas très pratique, du fait qu'il faut opérer avec du glycérol anhydre et que la titration est assez longue.

4. MÉTHODE AU PHÉNOL. — La méthode de Konarzewsky et Lucaszewicz (21) repose sur la formation entre le phénol légèrement acide et la chaux, de phénate de calcium.



On traite 0,1 à 0,5 g. du produit, suivant sa teneur en chaux libre par un mélange en proportion 1 : 1 en volume de phénol anhydre et d'alcool absolu. On fait bouillir de 4 à 8 heures avec réfrigérant à reflux (Il faut avoir soin de placer au sommet du réfrigérant un absorbeur à gaz carbonique (chaux sodée) pour éviter des rentrées de ce gaz, le carbonate de calcium n'étant pas attaqué par le phénol).

Après ébullition, on filtre, lave rapidement l'erlenmeyer et le filtre à l'alcool à 80°, et étend le filtrat d'eau. Cette dilution a pour effet de dissocier le phénate de calcium en phénol d'une part, hydroxyde de calcium d'autre part. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine et titre par l'acide chlorhydrique N/15. Le phénol, acide très faible, est sans influence sur l'hélianthine.

1 cm³ ClH N/15 correspond à 0,00202 g. OCa.

C'est cette méthode que nous avons appliquée dans nos dosages car c'est elle qui s'est révélée la plus pratique et la plus exacte.

Nous avons fait à ce sujet la vérification suivante : Nous avons traité le produit à analyser par le phénol, durant un temps allant de 1 à 10 heures. Nous avons pu constater qu'au bout de 4 heures d'ébullition les résultats étaient constants, quel que soit le temps pendant lequel on prolonge l'ébullition au delà de 4 heures, constance qu'il ne nous avait pas été possible d'obtenir avec les autres méthodes de dosage de la chaux libre. Voici les résultats que nous avons obtenus :

Temps d'ébullition (heures)	Prise d'essai g.	Cm ³ Cl ³ H N/15	o/o de chaux libre
1.	0,1029	6,5	12,89
2.	0,1032	9,9	19,45
3.	0,1020	13,7	27,23
4.	0,1102	18,1	33,22
5.	0,1045	17,2	33,25
6.	0,1020	16,8	33,27
7.	0,1017	16,75	33,26
8.	0,1037	17,0	33,25
9.	0,1105	18,1	33,23
10.	0,1027	16,9	33,25

DOSAGE DE L'ALUMINE NON COMBINÉE

On sait que l'alumine, chauffée à température suffisamment élevée, devient chimiquement inerte. Elle est à ce moment très difficilement et très lentement soluble dans les acides même concentrés. C'est sur cette propriété que sont basées les méthodes de séparation de l'alumine non combinée.

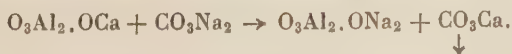
La méthode la plus simple consiste donc à traiter le produit à analyser par de l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition. Aluminate et chaux se dissolvent, laissant un résidu d'alumine qu'il suffit de filtrer, sécher, calciner, peser. C'est la méthode qui est utilisée par Shoichiro Nagai et Ryuichi Naito (22).

Cependant, cette règle de l'inertie de l'alumine vis-à-vis des acides n'est absolue que pour une alumine calcinée à mort (au-dessus de 1300°) ou alors, à température moins élevée, de l'ordre de 1000° un temps suffisamment long (Grube et Heintz) (23).

Comme nos produits étaient cuits à une température de l'ordre de 1000°, et durant un temps ne dépassant pas 4 heures, nous avons dû fixer des limites précises de concentration d'acide et de temps d'ébullition, limites au delà desquelles une partie de l'alumine passe en solution. Ces limites sont les suivantes : pour de l'alumine calcinée à 1000° durant 3 heures, il faut utiliser de l'acide chlorhydrique 1 : 2 (1 partie d'acide pour 2 parties d'eau) et poursuivre l'attaque au plus pendant 5 minutes. Au delà de ce temps, l'alumine commence à se dissoudre dans l'acide.

Cependant, cette méthode simple ne donne pas d'excellents résultats : en effet, le résidu d'alumine contient encore jusqu'à 1 o/o de chaux, ce qui prouve que l'attaque de l'aluminate est incomplète.

Nous avons mis au point une méthode d'attaque faisant intervenir la double décomposition entre une liqueur de carbonate de sodium et l'aluminate. L'aluminate de calcium formé lors de la réaction réagit en effet avec le carbonate de sodium selon l'équation :



Cette attaque alcaline est ensuite complétée par une attaque à l'acide chlorhydrique 1 : 2. Voici le mode opératoire :

On attaque le produit 15 minutes à l'ébullition par 50 cm³ d'une liqueur alcaline (contenant par litre 125 g. de carbonate de sodium et 4 g. de soude caustique) et 100 cm³ d'eau. On filtre, lave rapidement le résidu à l'eau distillée bouillante. Ce résidu est repris et attaqué 5 minutes à l'ébullition par 50 cm³ d'acide chlorhydrique 1 : 2. On filtre. Le résidu sur le filtre est constitué par de l'alumine exempte de chaux.

SÉPARATION ALUMINE COMBINÉE. CHAUX COMBINÉE

Nous en revenons ici au dosage d'alumine en présence de chaux en solution.

La méthode classique consiste simplement à précipiter l'alumine par l'ammoniaque, puis, à doser la chaux par l'oxalate d'ammonium. Cette méthode a l'inconvénient d'exiger deux ou trois précipitations successives de l'alumine, le précipité entraînant toujours de la chaux. Elle est donc assez longue et en somme peu pratique.

Depuis un certain nombre d'années, on a introduit en chimie minérale et notamment en analyse, l'emploi de réactifs organiques qui permettent des séparations plus rapides et très exactes. Ces méthodes sont basées sur la formation de complexes organiques de poids moléculaire généralement élevé, dont la solubilité dépend du pH du milieu.

C'est ainsi qu'en ce qui concerne la séparation alumine-chaux on peut faire appel, soit à la précipitation par la 8-oxyquinoléine, soit à la précipitation par l'acide succinique en présence d'urée.

I. DOSAGE DE L'ALUMINE AU MOYEN D'OXYQUINOLÉINE. — Le dosage a été préconisé par Berg (24). Pour séparer l'alumine de la chaux, on opère en solution chaude ammoniacale, dans laquelle les complexes alcalino-terreux sont solubles. La solution à analyser est additionnée de 1 g. d'acide tartrique. On ajoute 5-10 g. de chlorure d'ammonium, neutralise par l'ammoniaque, porte à 70° et précipite par une solution alcoolique d'oxyquinoléine à 2 o/o en excès. On ajoute encore 0,5-1 cm³ d'ammoniaque concentrée, chauffe 5 minutes et filtre. Le précipité jaune verdâtre a pour formule $(C_9H_6ON)_3Al + Aq$. On peut le calciner en présence de 3 à 5 g. d'acide oxalique pur anhydre (ceci pour éviter les projections lors de la calcination), ou le peser après simple séchage à l'étuve à 100°-110° (teneur du précipité séché en alumine : 11,10 o/o). On peut également le doser volumétriquement : dans ce cas, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique à 8-10 o/o et titre l'oxyquinoléine libérée au moyen d'une solu-

tion N/10 de bromure-bromate (Pour les détails concernant ce dernier dosage, Krinke a donné un mode opératoire très complet) (25).

2. DOSAGE DE L'ALUMINE AU MOYEN D'ACIDE SUCCINIQUE. — D'autre part, Willard et Ning Kang Tang (26) ont indiqué une méthode de dosage de l'alumine par l'acide succinique. La solution à analyser est acidifiée par l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH de 4,2-4,6, additionnée de 5 g. d'acide succinique, 10 g. de chlorure d'ammonium et 4 g. d'urée. On dilue, chauffe à l'ébullition pendant 2 heures. Le précipité est recueilli, lavé avec une solution d'acide succinique à 1 o/o, puis à l'ammoniaque. Il est ensuite calciné à 1 200° jusqu'à poids constant.

Quel que soit le mode opératoire utilisé pour doser l'alumine, on dosera ensuite la chaux par précipitation par l'oxalate d'ammonium.

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE

DU MÉLANGE ALUMINATE-CHAUX LIBRE-ALUMINE LIBRE

a) Méthodes résultant de la bibliographie.

b) Méthode nouvelle résultant de nos recherches.

a) *Méthodes résultant de la bibliographie.* — La méthode de Dufau (19) est la plus simple, du fait même que cet auteur, ayant préparé l'aluminate par fusion, n'avait pas à s'occuper du dosage d'alumine non combinée. Le produit pulvérisé est débarrassé de l'excès de chaux qui l'accompagne par traitement à l'alcool absolu, comme nous l'avons indiqué page 13, puis lavé à l'alcool absolu et à l'éther anhydre. La poudre cristalline obtenue est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant; on précipite alors l'alumine par l'ammoniaque, et la chaux par l'oxalate d'ammonium.

La méthode de Nagai et Naito (22) est plus complète : on détermine d'abord la chaux libre par la méthode de Lerch et Bogue (20). L'alumine non combinée est dosée simplement à l'état de résidu insoluble dans les acides. Alumine et chaux combinées sont obtenues par différence entre alumine et chaux libres déterminées comme ci-dessus d'une part, alumine et chaux introduites dans le mélange initial d'autre part.

Cette méthode est assez peu précise : comme nous l'avons vu, il est difficile d'obtenir l'alumine non combinée exempte de chaux par simple traitement acide. De plus, il est nécessaire dans ce cas de peser rigoureusement les matières premières ; comme l'alumine et la chaux doivent être très soigneusement mélangées avant la cuisson, il est difficile d'éviter, lors de ce mélange quelques pertes qui, si légères soient-elles, fausseront le dosage.

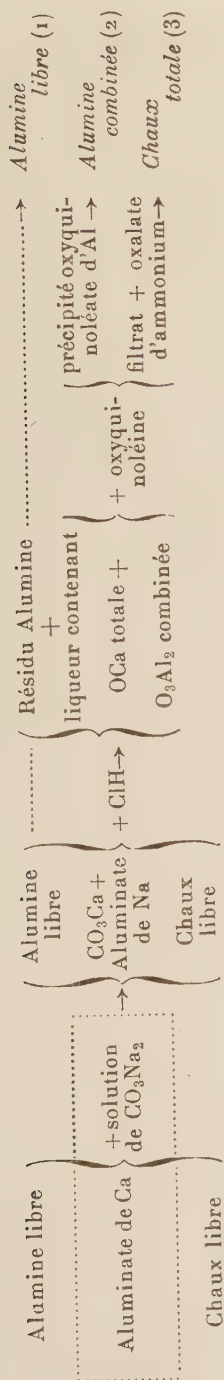
b) *Méthode nouvelle résultant de nos recherches.* — Nous avons mis au point une méthode un peu plus longue sans doute, mais qui a l'avantage de permettre le dosage de tous les éléments, supprimant ainsi les estimations par différence.

Le produit cuit (0,1 à 0,2 g.) convenablement broyé et homogénéisé après cuisson (ceci le plus rapidement possible pour éviter que la chaux vive que peut contenir la masse n'absorbe le gaz carbonique de l'air) est traité par la liqueur alcaline. On filtre. Le résidu est lavé à l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu final, séparé par filtration, représente l'alumine non combinée. On réunit les eaux de lavage de ces deux filtrations successives au filtrat, évapore si nécessaire, acidifie pour détruire l'excès de carbonate de sodium et précipite l'alumine par la 8-oxyquinoléine en solution ammoniacale : on obtient ainsi l'alumine combinée. Dans le filtrat, on dose la chaux totale par précipitation à l'oxalate d'ammonium. D'autre part, sur une prise d'essai différente, on dose la chaux non combinée par la méthode au phénol de Konarzewski et Lucaszewiez (21). On obtient la chaux combinée par différence entre la chaux totale et la chaux libre.

Cette méthode nous a donné des résultats très satisfaisants. Naturellement, elle n'est applicable rigoureusement que dans le cas où l'on est parti de matières premières pures, soit alumine pure et chaux ou carbonate de calcium purs.

Nous pouvons donner de cette méthode le schéma suivant :

Prise d'essai I.



Prise d'essai II.



Différence 3-4 = Chaux combinée.

ANALYSE DES MATIÈRES PREMIÈRES NOTAMMENT DE LA BAUXITE

Nous croyons bon de compléter cet exposé en donnant deux méthodes d'analyse modernes de la bauxite, qui sera une matière première importante de nos essais.

On trouve en effet dans tous les manuels des méthodes d'analyse classiques. Ces méthodes sont assez longues et délicates, surtout en ce qui concerne la séparation alumine-oxyde de fer, et le dosage du titane.

On a mis au point des méthodes d'analyse de la bauxite faisant appel à des réactifs organiques, méthodes qui sont d'un emploi plus pratique et surtout plus rapide.

Citons d'abord la méthode de Schwarz von Bergkamp (27). La liqueur après séparation de la silice (insolubilisation suivant les procédés classiques) est additionnée de 1 g. d'acide tartrique. On traite par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le fer à l'état de sulfure de fer. On filtre ce sulfure de fer et le transforme en O_3Fe_2 par calcination. Dans le filtrat on précipite successivement le titane par une solution aqueuse de cupferron à 6 o/o en milieu sulfurique et l'aluminium par une solution d'acétate d'oxyquinoléine à 6 o/o en milieu ammoniacal.

D'autre part, Zanko (28) a indiqué une méthode d'analyse de la bauxite basée uniquement sur l'emploi d'oxyquinoléine. Dans la liqueur débarrassée de la silice et additionnée de 3 g. d'acétate d'ammonium et de 1 g. d'acide tartrique, on précipite successivement le fer, le titane et l'aluminium par une solution d'acétate d'oxyquinoléine à 2 o/o, respectivement en milieu fortement acétique pour le fer, très faiblement acétique pour le titane, ammoniacal pour l'aluminium.

CHAPITRE V

L'ALUMINATE MONOCALCIQUE.

CONDITIONS DE FORMATION. PROPRIÉTÉS

L'étude scientifique des aluminates de calcium a débuté il n'y a guère qu'un siècle, et n'a pris d'extension qu'à partir du moment où l'on a cherché à résoudre le problème des propriétés hydrauliques des ciments. On peut dire que la majorité des travaux faits jusqu'à ce jour dans ce domaine a porté sur l'hydratation des aluminates et leur hydraulicité. Presque tous les auteurs se sont attachés à caractériser des aluminates divers, plus ou moins hydratés, à les préparer par voie humide, soit en mettant en présence de l'alumine et de l'eau de chaux, soit en étudiant les produits d'hydrolyse d'aluminates anhydres.

Par contre, l'étude des aluminates anhydres a été beaucoup plus négligée. C'est sur l'étude de ces aluminates qu'ont porté nos recherches. Nous avons étudié tout d'abord l'obtention des aluminates de calcium à partir d'alumine pure et de chaux ou carbonate de calcium. Nous avons laissé de côté les recherches ayant trait à l'obtention des aluminates par voie humide pour étudier les aluminates anhydres et plus spécialement l'aluminate mono-calciqque.

Les chercheurs qui ont étudié cette question ont appliqué deux genres de méthodes d'obtention :

- a) Les méthodes par fusion ;
- b) Les méthodes par réaction à l'état solide.

a) LES MÉTHODES PAR FUSION. — Les premiers travaux concernant l'obtention d'aluminate de calcium fondu remontent à 1848. C'est Ebelmen (29) qui, le premier, obtint de larges lames cristallisées d'aluminate de calcium, en fondant ensemble 5 g. d'alumine, 5 g. de carbonate de calcium, 5 g. d'acide borique fondu.

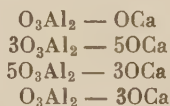
Un peu plus tard, Sainte-Claire Deville (30) préparant des ciments pour creusets réfractaires arriva au même résultat.

Frémy (31) obtint également l'aluminate fondu.

Mais, si tous ces auteurs affirment avoir obtenu de l'aluminate de calcium, aucun ne l'a démontré par l'analyse des produits obtenus. Ils se contentent d'admettre que, étant donné les proportions d'alumine et de chaux mises en présence, il ne peut se former que de l'aluminate mono-calciqque,

C'est Dufau (19) qui mit nettement cette question au point. Il chauffa au four électrique jusqu'à fusion, un mélange intime de chaux vive et d'alumine fortement calcinée dans les proportions 100 parties d'alumine pour 60 de chaux. L'analyse des produits obtenus démontra l'existence de l'aluminate mono-calcique.

b) LES MÉTHODES PAR RÉACTION A L'ÉTAT SOLIDE. — Si les réactions à l'état solide ont été d'une façon générale assez bien étudiées, surtout depuis les travaux de l'école allemande de Hedvall, Huttig et Jander, les recherches concernant l'aluminate de calcium ne sont pas très nombreuses. Dyckerhoff (32) étudia le premier la question. Ses recherches lui permirent d'affirmer que l'aluminate mono-calcique est le composé qui se forme le premier, lors du chauffage d'alumine et de chaux, et ceci, quelles que soient les proportions des deux constituants. Le travail le plus complet dans ce domaine est celui de Nagai et Naito (22), qui ont étudié la combinaison entre alumine et carbonate de calcium en fonction des proportions d'alumine et de chaux d'une part, de la température d'autre part. Leurs recherches ont porté principalement sur la préparation des aluminates de calcium suivants :



dans l'intervalle de température 950°-1 600°. Ils ont pu caractériser un début de combinaison entre l'alumine et la chaux dès 950°.

Dans notre travail, nous nous sommes attaché à l'étude de l'aluminate mono-calcique par réaction à l'état solide à la température limite de 1 000° C. Nos recherches ont principalement porté sur la fixation précise de la température de formation de l'aluminate, sur les conditions optima de la réaction, et sur les propriétés chimiques de l'aluminate obtenu, notamment sa solubilité et son hydraulité.

Nous diviserons cette étude en cinq paragraphes :

- a) Dispositifs expérimentaux ;
- b) Matières premières et cuisson ;
- c) Température de formation de l'aluminate ;
- d) Résultats d'analyse des produits obtenus ;
- e) Propriétés chimiques de l'aluminate obtenu.

a) DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — *Four*. — Nous avons utilisé pour ces recherches un four électrique à enroulement de nichrome, suivant le modèle très commode indiqué par Hackspill et Grandadam (33). Ce four est constitué par une spirale de fil de nichrome (alliage RNC-3 des Aciéries d'Imphy) de 4 mm. de section ; cette spirale obtenue au

tour se maintient dans sa forme à la façon d'un ressort de sommier. Il suffit de l'introduire dans un cylindre creux en brique réfractaire poreuse, qui fait office de calorifuge. Le courant de chauffe est fourni par le secondaire d'un transformateur de 3,5 kWh. Ce four utilisé à 1 000° est pratiquement inusable.

Mesure de la température. — La température est mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique. Nous avons utilisé un couple en nichrome ATE-BTE (alliages des Aciéries d'Imphy). La soudure chaude du couple plonge dans le mélange à étudier. La soudure froide est à 0° dans la glace fondante. Un galvanomètre Chauvin et Arnoux relié au couple est gradué en températures en prenant comme points fixes les points d'ébullition de l'eau, du naphthalène et du soufre, et le point de fusion du chlorure de sodium.

b) MATIÈRES PREMIÈRES ET CUISSON. — Nous sommes partis d'alumine hydratée cristallisée de formule $(\text{HO})_3\text{Al}$. L'analyse de cette alumine a donné :

O_3Al_2 : 65,43 o/o
 OH_2 : 34,57 o/o
 O_3Fe_2 : traces.

Nous avons utilisé de l'alumine hydratée de préférence à l'alumine calcinée, car celle-là s'est révélée beaucoup plus active que l'alumine calcinée rendue partiellement inerte du fait de la calcination. A ce sujet, nous citerons le travail de Martin (34) sur la déshydratation de l'alumine hydratée.

D'autre part nous avons utilisé soit du carbonate de calcium pur (R. P.), soit de la chaux vive provenant de la calcination de ce carbonate.

Il était en effet essentiel dans ce travail de partir de produits très purs pour ne pas fausser les résultats de l'analyse.

La cuisson avait lieu en creuset. Les matières premières étaient préalablement soigneusement homogénéisées et légèrement tassées dans le creuset. Cependant, il est évident que, dans les réactions entre solides, le bon contact entre les corps prenant part à la réaction est essentiel, pour que celle-ci soit la plus complète possible. Le tassement dans ces conditions n'est certes pas un moyen idéal pour arriver à un bon contact entre alumine et chaux. Aussi, avons-nous fait parallèlement à ces essais de cuisson à sec, des essais en granulé. La granulation a l'avantage sur la cuisson en pâte de donner un produit final assez friable, facile à broyer. La cuisson en pâte qui consiste à introduire dans le creuset les matières brutes à l'état de pâte de fluidité variable donne en effet une masse dure, difficile à broyer et par conséquent de composition moins régulière, ce qui n'est pas sans influencer sur l'analyse du produit. Tous les essais ont été conduits à la

température de 1000° pendant une durée de temps allant de 1 à 3 heures.

Nous sommes parti d'un mélange correspondant à la formule $O_3Al_2 - OCa$. Soit en poids une partie d'alumine pour 0,6 partie de chaux. Nous avons en effet constaté que c'était l'aluminate monocalcique qui se formait le premier à cette température, ceci même dans le cas où la quantité de chaux dépassait le chiffre théorique de 0,6 OCa pour $1O_3Al_2$ (Il y a du reste, dans nos mélanges, un léger excès de chaux, puisque théoriquement pour 100 parties d'alumine il faudrait 56 parties de chaux).

c) TEMPÉRATURE DE FORMATION DE L'ALUMINATE. — Selon Nagai et Naito (22) la réaction débute dès 950° . Cependant, ces auteurs n'ont pas précisé s'ils obtenaient à cette température l'aluminate monocalcique.

Dans ce domaine, nous avons comme moyens d'investigation, deux procédés : l'analyse chimique et l'analyse thermique. Il est certain que par analyse chimique, on peut caractériser dès 900° une combinaison entre alumine et chaux. Cependant, ce mode de recherche manque dans ce cas de précision, car la combinaison est très faible. On se trouve devant le problème suivant : déterminer une quantité d'alumine et de chaux combinées très faible, en présence d'un grand excès d'alumine et de chaux non combinées. Si nos essais nous ont montré dès 900° la formation d'une combinaison, il ne nous a pas été possible, par analyse chimique, de déterminer si nous avions déjà affaire à un composé défini.

L'analyse thermique peut-elle contribuer à donner des renseignements plus précis ? De nombreux auteurs, parmi lesquels Hedvall et Heuberger (35) ont préconisé l'analyse thermique comme méthode permettant de déterminer le seuil de formation d'un composé défini.

Théoriquement, comme nous le dirons plus bas, les renseignements donnés par cette méthode paraissent difficiles à interpréter utilement dans le cas qui nous occupe.

Néanmoins, nous avons cru bon de faire quelques essais pour nous rendre compte si les courbes de température en fonction du temps présentent quelques particularités.

Nous avons tout d'abord vérifié que les courbes avec l'alumine hydratée seule, avec la chaux vive seule, avec le carbonate de calcium seul ne présentent aucune anomalie entre 900° et 1000° .

Au contraire dans le cas des mélanges chaux-alumine hydratée ou carbonate de calcium-alumine hydratée, les courbes, *obtenues dans des conditions absolument identiques*, semblent accuser un palier, très court il est vrai, mais toujours reproductible entre 900° et 1000° , soit à 955° environ.

Quelle est la valeur de cette indication ? Nous n'avons pas la pré-

somption d'affirmer que 955° est la température exacte de réaction, car :

1) S'agit-il là d'un véritable palier? Il est bien court et, théoriquement, il ne s'explique pas, la formation de l'aluminate de calcium étant légèrement exothermique.

2) Est-ce que rechercher une température très précise de réaction entre corps solides n'est pas un leurre? Les réactions entre corps solides ne peuvent prendre l'allure de celles qui ont lieu dans les mélanges dissous ou fondus, c'est-à-dire s'étendre brusquement à toute la masse.

En tout état de cause, il faudrait, non pas faire une analyse thermique pure et simple mais s'adresser à un procédé plus compliqué d'analyse thermique différentielle. Nous jugeons, d'ailleurs, inutile de le faire puisque la réaction doit vraisemblablement s'étendre sur un certain intervalle de température.

Cependant — et, là-dessus nous insistons tout particulièrement — quelle que soit par ailleurs la valeur à attribuer à ces « paliers » — nous assurons que l'analyse chimique n'a montré de façon certaine la formation d'aluminate mono calcique qu'à partir de cette température de 955° .

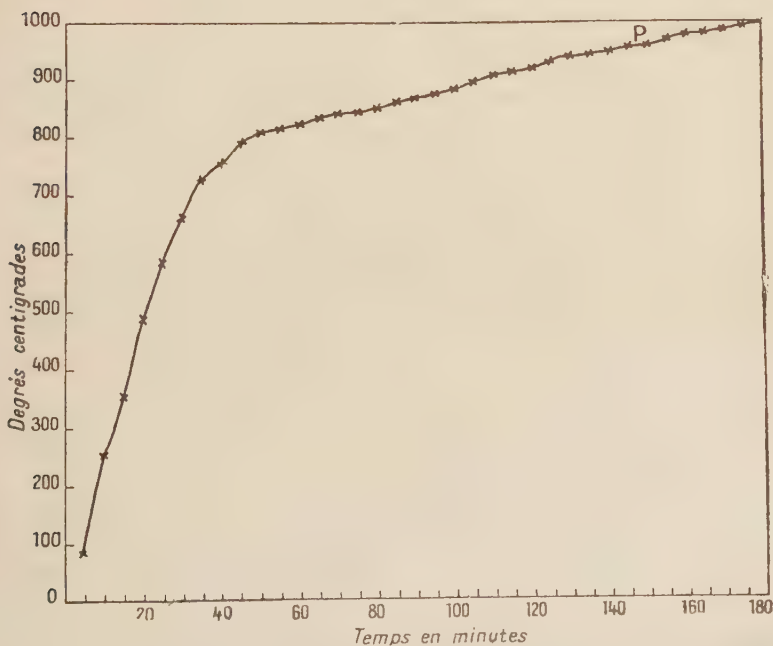


Fig. 1. — Diagramme d'analyse thermique du mélange alumine hydratée-chaux vive.

Nous sommes donc fondé à dire que c'est bien *aux environs de 955°* que se produit la réaction, conformément aux diagrammes d'analyse thermique que nous avons obtenus (fig. 1 et 2).

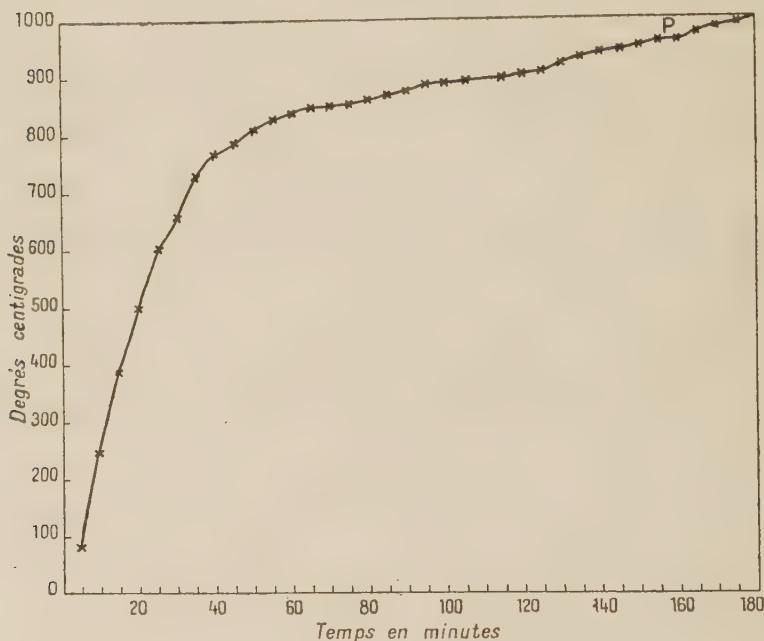


Fig. 2. — Diagramme d'analyse thermique du mélange alumine hydratée-carbonate de calcium.

d) RÉSULTATS D'ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS. — Nous consignons ici les résultats d'analyse de nos divers essais. Ces essais, qui ont tous été faits à une température de 1000° ont été les suivants :

A. — Cuisson à 1000°
d'un mélange alumine hydratée-chaux vive.

1. Mélange $(\text{HO})_3\text{Al} - \text{OCa}$. Cuisson à sec.

Temps de cuisson	O_3Al_2 libre o/o	OCa libre o/o	O_3Al_2 combinée o/o	OCa combinée o/o	Rapport $\frac{\text{O}_3\text{Al}_2}{\text{OCa}}$
1 heure .	38,91	24,59	23,50	12,91	1,828
2 heures .	35,78	22,50	26,69	14,70	1,815
3 heures .	32,18	22,40	29,30	16,11	1,818

2. Mélange $(\text{HO})_3\text{Al} - \text{OCa}$. Cuisson en granulé.

Temps de cuisson	O_3Al_2 libre o/o	OCa libre o/o	O_3Al_2 combinée o/o	OCa combinée o/o	Rapport $\frac{\text{O}_3\text{Al}_2}{\text{OCa}}$
1 heure .	36,87	24,16	25,13	13,76	1,825
2 heures .	32,08	20,06	30,92	17,04	1,815
3 heures .	29,28	17,22	33,02	18,13	1,821

B. — Cuisson à 1000°
d'un mélange alumine hydratée-carbonate de calcium.1. Mélange $(\text{HO})_3\text{Al} - \text{Co}_3\text{Ca}$. Cuisson à sec.

Temps de cuisson	O_3Al_2 libre o/o	OCa libre o/o	O_3Al_2 combinée o/o	OCa combinée o/o	Rapport $\frac{\text{O}_3\text{Al}_2}{\text{OCa}}$
1 heure .	38,95	26,49	22,35	12,33	1,812
2 heures .	35,06	23,86	26,50	14,56	1,820
3 heures .	32,48	21,68	29,52	16,17	1,828

2. Mélange $(\text{HO})_3\text{Al} - \text{CO}_3\text{Ca}$. Cuisson en granulé.

Temps de cuisson	O_3Al_2 libre o/o	OCa libre o/o	O_3Al_2 combinée o/o	OCa combinée o/o	Rapport $\frac{\text{O}_3\text{Al}_2}{\text{OCa}}$
1 heure .	36,82	23,42	25,60	14,12	1,813
2 heures .	32,01	20,59	30,49	16,78	1,817
3 heures .	31,25	19,70	31,20	17,77	1,817

Rappelons que dans la combinaison $\text{O}_3\text{Al}_2 - \text{OCa}$, renfermant 64,55 o/o d'alumine pour 35,45 o/o de chaux, le rapport théorique $\frac{\text{O}_3\text{Al}_2}{\text{OCa}}$ est égal à $\frac{64,55}{35,55} = 1,820$.

Nous pouvons donc conclure que nous avons bien obtenu l'aluminate mono-calcique.

Les tableaux précédents nous montrent que la quantité d'alumine

combinée augmente avec le temps de cuisson, et que la granulation améliore également la réaction.

D'autre part, le résultat varie peu que l'on opère avec de la chaux vive ou avec du carbonate de calcium. Eisner von Gronow (36) avait émis l'avis que la combinaison devait être plus complète dans le cas d'emploi de carbonate. On aurait alors en effet au sein même du mélange de la chaux fraîchement décomposée, « à l'état natif » dont la réactivité serait plus grande que celle de la chaux préalablement obtenue à partir de carbonate. Par ces résultats, nous voyons qu'il ne semble pas que le fait de travailler avec du carbonate de calcium amène une amélioration bien marquante du rendement de la réaction.

e) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ALUMINATE OBTENU. — Il nous est évidemment impossible d'étudier les propriétés de l'aluminate pur puisque nous n'avons obtenu que des mélanges d'alumine et de chaux contenant des proportions plus ou moins grandes d'aluminate. Pour obtenir l'aluminate pur il est nécessaire, nous l'avons vu, d'opérer par fusion ou de cuire le mélange à 1 000° beaucoup plus longtemps.

Nous mentionnerons cependant les propriétés physiques de l'aluminate pur, telles qu'elles sont indiquées dans la littérature.

Point de fusion. — Le point de fusion a été déterminé par Dufau (19) Nagai et Naito (22), Rankin et Wright (37). Il est de 1 600°.

Densité. — De nombreux auteurs ont déterminé la densité de l'aluminate mono-calcique. Nous donnerons ci-dessous les principaux chiffres indiqués :

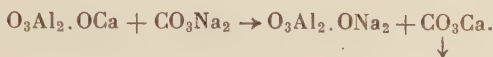
D_{20}	= 3,671	Dufau (19).
D	= 2,91	Schott (38).
D_{25}	= 2,981	Shepherd, Rankin, Wright (39).
D	= 2,88	Nagai, Naito (22).

Nous indiquerons maintenant les propriétés chimiques de l'aluminate tel que nous l'avons obtenu. Nous avons étudié principalement la solubilité dans l'eau, les acides et les bases, ainsi que les propriétés hydrauliques.

Solubilité. Eau. — L'aluminate mono-calcique est légèrement soluble dans l'eau. La solubilité atteint 2 g. par litre, mais la solution s'hydrolyse déjà au bout de 2 minutes. Il se forme alors des aluminates hydratés, tandis qu'une partie de l'alumine précipite en donnant une solution colloïdale.

Acides. — L'aluminate est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Il est par contre insoluble dans l'acide nitrique.

Bases. — L'aluminate donne lieu avec la soude caustique ou le carbonate de sodium à une double décomposition, selon la formule :



Cette propriété permet de séparer l'aluminate de sodium pur à partir d'aluminate de calcium. Avec la soude caustique la double décomposition a également lieu. On ne peut cependant, dans ce cas, obtenir de l'aluminate de sodium pur, étant donné la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau.

Propriétés hydrauliques. — Dans ce domaine, les avis sont très variés. Pour certains auteurs, comme Frémy (31), l'aluminate mono-calcique fait prise avec l'eau.

Citons également les travaux de Eisner von Gronow (36), qui a étudié la composition du mortier utilisé pour la construction de la Grande Muraille de Chine. Cet auteur admet que les Chinois utilisaient comme mortier de l'aluminate mono-calcique, obtenu par réaction à l'état solide entre du kaolin et du calcaire, et que le produit de la réaction était gâché avec de l'eau contenant une légère proportion de sucre ou d'une matière analogue.

Par contre, Dufau (19) affirme que l'aluminate mono-calcique obtenu par fusion ne fait pas prise avec l'eau.

Nous avons étudié la question de la prise sur des mélanges alumine-chaux ou carbonate de calcium, kaolin-chaux ou carbonate de calcium, cuits 3 heures à 1 000°. Nous avons fait nos essais avec de l'eau pure et avec de l'eau contenant 0,5 — 1 — 1,5 — 2 o/o de saccharose. Les produits que nous avons obtenus ne font pas prise avec l'eau.

CONCLUSIONS. — Ces études nous ont montré que l'aluminate mono-calcique se forme à une température située aux environs de 955° C. C'est le seul aluminate qui se forme à cette température, quelles que soient les quantités de chaux introduites dans le mélange initial.

Cet aluminate est légèrement soluble dans l'eau, mais s'hydrolyse presque immédiatement avec précipitation d'alumine colloïdale.

CHAPITRE VI

PRODUCTION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINE PAR L'ALUMINATE MONO-CALCIQUE

Le 2 mars 1945, MM. Inéo de Vecchis et O. Ramuz déposaient un brevet français qui leur était délivré le 2 juin 1946 sous le n° 909 556, ce brevet ayant pour objet :

Procédé et dispositif pour le traitement des bauxites, en particulier des bauxites siliceuses et ferrugineuses.

En voici le résumé :

« 1. Procédé de traitement des bauxites en vue d'obtention d'alumine pure ou presque pure, ce procédé étant applicable notamment aux bauxites siliceuses et ferrugineuses, consistant à porter ces dites bauxites convenablement broyées et mélangées avec des quantités convenables de chaux vive ou de carbonate de chaux, à une température d'environ 1 000° de façon à donner naissance à la formation d'aluminate mono-calci que que l'on peut séparer ensuite par dissolution, filtration, etc.

2. Modes de réalisation particuliers de ce procédé, dans lesquels :

« a) La bauxite est mélangée pour le traitement à une quantité de chaux vive ou de carbonate de chaux correspondant à 0,5-0,6 de CaO pour 1 de Al_2O_3 ;

« b) Le produit incandescent sortant du four où il a été porté à la température d'environ 1 000° est précipité dans de l'eau froide pour empêcher la suroxydation de l'oxyde de fer magnétique qui s'est formé pendant le traitement, et cet oxyde de fer magnétique est ensuite séparé, — au moyen d'un séparateur magnétique par exemple — de façon à pouvoir être utilisé en particulier pour la fabrication de fontes de qualité ;

« c) L'aluminate de chaux obtenu est transformé en aluminate de soude par action de carbonate de soude en solution, et cet aluminate de soude est à son tour transformé en alumine par les procédés habituels.

3. Installation pour la mise en pratique du procédé d'après 1 et 2, cette installation pouvant comporter séparément ou en combinaison les caractéristiques suivantes :

« a) Le traitement thermique du mélange de chaux vive ou de carbonate de chaux, et de bauxite se fait dans un four rotatif ;

« b) Le produit incandescent sortant du four et précipité dans l'eau est introduit ensuite dans un moulin broyeur autoclave à faible pression dans lequel l'aluminate mono-calcique se dissout complètement tandis que les produits insolubles sont pulvérisés ;

« c) La magnétite et les autres produits insolubles sont séparés par filtration de façon à donner une solution limpide et presque pure d'aluminate monocalcique ;

« d) La chaux et l'anhydride carbonique mis en jeu dans la réaction sont utilisés en circuit fermé ».

Ajoutons que la description prévoit que, « en particulier, la séparation de l'aluminate de chaux au lieu de se faire par dissolution dans l'eau pourra se faire par dissolution dans tout autre dissolvant approprié ».

Nous nous sommes attaché à l'étude scientifique des réactions et données couvertes par ce brevet et exposons ci-après les résultats de nos travaux.

Pour la clarté de notre exposé, nous suivrons le plan suivant :

1. Les matières premières mises en œuvre.
2. Les modes de cuisson et de préparation préalable des éléments.
3. Détermination des conditions et des températures de cuisson les plus favorables.
4. Défournement et traitement simultané de la masse cuite contenant l'aluminate de calcium.
5. Extraction de l'alumine.
6. Précipitation de l'alumine.
7. Les boues résiduelles.
8. Les résultats obtenus.

I. LES MATIÈRES PREMIÈRES MISES EN ŒUVRE. — Nous sommes parti pour cette étude d'une même bauxite rouge siliceuse en provenance de la région de Villeveyrac et de carbonate de calcium brut pulvérisé d'Orgon, comme aussi de chaux vive obtenue par calcination de ce carbonate.

Voici l'analyse de la bauxite et du carbonate de calcium employés pour tous nos essais :

Bauxite		Carbonate de calcium	
O ₂ Si	6,90	O ₂ Si	0,12
O ₂ Ti	2,26	O ₃ Fe ₂	0,011
O ₃ Fe ₂	32,27	O ₃ Al ₂	0,03
O ₃ Al ₂	48,24	OCa	55,75
Perte au feu . . .	10,35	OMg	0,10
		Perte au feu. . .	44,19

La bauxite et le carbonate de calcium étant très finement broyés, la finesse des matières premières jouant un rôle prépondérant pour cette réaction, comme du reste pour toutes celles entre corps à l'état solide.

2. LES MODES DE CUISSON ET DE PRÉPARATION PRÉALABLE DES ÉLÉMENTS. — Le mode de cuisson joue un grand rôle pour le rendement final de l'opération. Trois modes de cuisson sont possibles :

- a) la cuisson à sec,
- b) la cuisson en granulé ou en petits fragments,
- c) la cuisson en pâte.

a) *Cuisson à sec.* — La matière est introduite dans le four après un simple broyage intime des éléments. Ce mode de cuisson est nettement mauvais. D'une part il en résulte des pertes de matière par entraînement de poussières. D'autre part, étant donné la différence de densité qui existe entre la chaux ou le carbonate de calcium et la bauxite, il risque de se produire dans le four par tassement, une séparation par gravitation, qui naturellement nuira au contact des matières entre elles, par suite au rendement final.

b) *Cuisson en granulé ou en petits fragments.* — Ce mode de cuisson assure un contact beaucoup plus intime de la chaux et de la bauxite entre elles. Il consiste à préparer une pâte homogène que l'on réduira en petits fragments, avant l'introduction dans le four. Il a de plus l'avantage de réduire au minimum les pertes par entraînement de poussières.

c) *Cuisson en pâte.* — Il existe une troisième possibilité de cuisson, la cuisson en pâte. Cette méthode, calquée sur la méthode de cuisson du ciment Portland au four rotatif (système dit par voie humide) consiste à introduire dans le four les matières premières en pâte, d'une fluidité variable.

Il semblerait, à première vue, que ce soit la cuisson en pâte qui doive donner les meilleurs résultats, puisque, dans ce cas, le contact est maintenu entre les constituants de la façon la plus intime. Mais, ce mode présente de prime abord, divers inconvénients : tout d'abord, la quantité d'eau à éliminer est plus importante, et demande un nombre de calories supérieur. De plus, la masse cuite est plus dure à broyer même si l'on n'atteint pas la température de clinkérisation, car elle se délite assez mal dans l'eau.

Nos essais nous ont conduit à adopter la cuisson en granulé ou en petits fragments, qui nous a donné les rendements les plus élevés. Pour trois cuissons faites dans des conditions identiques (même température, même durée de cuisson, même matière brute) les rendements ont été les suivants :

Cuisson à sec	46 o/o en alumine
Cuisson en granulé	79 » »
Cuisson en pâte	39 » »

D'autre part, une question importante est celle de l'emploi de chaux vive ou de carbonate de calcium.

Eisner von Gronow (36), nous l'avons vu p. 28, recommande l'emploi de carbonate de calcium de préférence à la chaux vive. Mais pratiquement, d'une part, les essais effectués au-dessus de 900° tant avec le carbonate de calcium qu'avec la chaux vive nous ont donné les mêmes résultats; d'autre part, des essais faits avec du carbonate de calcium à des températures de 750°-800° nous ont donné des rendements, qui, s'ils ne sont pas très élevés, atteignent cependant 40 o/o en alumine, rendements du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec la chaux vive.

De plus, l'emploi de chaux vive permet de récupérer le gaz carbonique pur provenant de la calcination du carbonate de calcium, gaz carbonique qui sera utilisé ultérieurement pour la précipitation de l'alumine.

La meilleure solution consiste donc à calciner d'abord le carbonate de calcium dans un four à chaux muni d'une installation de récupération du gaz carbonique, et à mélanger ensuite la chaux vive à la bauxite. Ce mélange peut être obtenu de différentes manières : elles dépendent de l'outillage disponible et des matières premières à travailler, le résultat à obtenir étant une pâte homogène. Celle-ci amenée à la consistance désirable est alors granulée ou réduite en petits fragments.

Le type de four le meilleur pour les conditions envisagées par les inventeurs est le four rotatif, chauffé au gaz. Ce four permet en effet un très lent brassage du granulé pendant la cuisson, qui ne peut qu'améliorer le rendement. D'autre part, le défournement qui doit s'effectuer ici dans des conditions spéciales que nous préciserons plus loin, est plus facile dans le cas d'un four rotatif horizontal ou légèrement incliné.

Nous n'avons pu malheureusement, faute de matériel approprié, faire d'essais au four rotatif. Tous nos essais ont été effectués au four Meker à creuset, soufflé, chauffé au gaz. Le creuset était en argile réfractaire hautement alumineuse. Le mélange est introduit dans le creuset aussitôt après la granulation et tassé très légèrement.

3. DÉTERMINATION DES CONDITIONS ET DES TEMPÉRATURES DE CUISSON LES PLUS FAVORABLES. — C'est là un point capital pour la bonne marche et la réussite du procédé. Nos essais nous ont en effet prouvé qu'une variation de température de l'ordre de 50° suffit pour faire tomber le rendement dans des proportions considérables. Cette chute

de rendement est due fort probablement à des transformations allotropiques de l'alumine. En effet, dans la bauxite, l'alumine se trouve, pour la majeure partie, à l'état de composé de formule indéterminée, de nature colloïdale, présentant une réactivité très supérieure à une alumine cristallisée. L'alumine présente d'autre part entre 900° et 1000° de nombreux points de transformation allotropique. Nous avons déterminé que la réactivité de l'alumine décroît lentement au delà de 950°, et ceci jusqu'à 1100°.

Voici les résultats de nos essais. Toutes les cuissons ont été faites avec de la chaux vive, en granulé, dans un creuset de réfractaire. La durée de cuisson a été uniformément de 3 heures. La température était mesurée au moyen d'un couple platine-platine rhodié.

Température de cuisson degrés centigrades	Rendement o/o O_3Al_2
1100°	34,3 o/o
1020°	46,5 »
1000°	55,1 »
950°	65,4 »
920°	68,9 »
900°	74,5 »
850°	58,6 »
800°	45,2 »
750°	39,6 »
700°	38,0 »

Nous pouvons dresser une courbe des rendements en fonction de la température courbe dont voici l'allure :

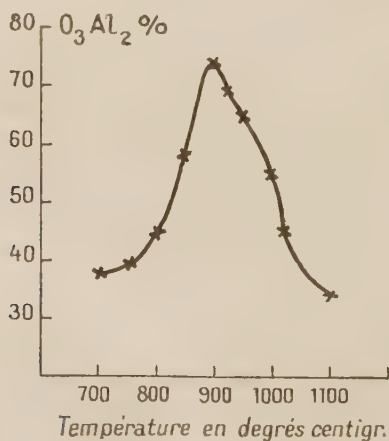


Fig. 3.

4. DÉFOURNEMENT ET TRAITEMENT SIMULTANÉ DE LA MASSE CUITE CONTENANT L'ALUMINATE DE CALCIUM. — Le procédé présente ici une originalité qui augmente sa valeur industrielle et son intérêt économique.

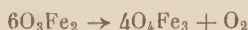
En 1937, le professeur de Vecchis prenait un brevet (40) sur la récupération du fer dans tous les minerais à l'état de magnétite O_4Fe_3 . L'inventeur constatait que « la plupart des oxydes de fer sont instables et se transforment par simple chauffage à l'air, entre des limites de températures déterminées en magnétite O_4Fe_3 ». Il était également établi par des essais scientifiques et industriels, contrôlés par M. le professeur Pascal, que *la magnétite est le seul oxyde de fer stable à la température de l'incandescence dans un milieu oxydant*.

La seule précaution à prendre pour éviter une réoxydation de la magnétite en oxyde O_3Fe_2 (c'est-à-dire pour pouvoir rendre stable cette magnétite artificielle obtenue et permettre de l'épurer et de l'utiliser industriellement) consiste à en empêcher le refroidissement en présence d'oxygène (d'air), ce qui, pratiquement est extrêmement facile puisqu'il suffit de faire tomber le produit incandescent directement dans l'eau.

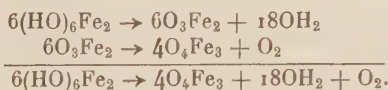
Les inventeurs ont pensé appliquer à la bauxite rouge (ferrugineuse) qui est aussi un minerai de fer, le procédé de Vecchis, et récupérer ainsi le fer contenu dans cette bauxite.

Les réactions de magnétisation sont les suivantes :

Hématite :

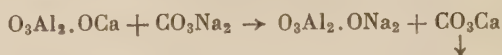


Limonite :



Or, nous devons tenir compte de ces conditions de défournement, puis aussi du fait que, comme nous l'avons relevé plus haut, l'aluminate de calcium est très peu soluble dans l'eau et s'hydrolyse presque immédiatement avec précipitation d'alumine colloïdale : on ne peut donc songer à procéder ici au triage magnétique du fer aussitôt après la cuisson. L'opération entraînerait des frais de manutention considérables puisqu'il faudrait, après le triage, éliminer une partie de l'eau par évaporation pour la remplacer par la solution de carbonate de sodium devant servir à la décomposition de l'aluminate de calcium. Le plus simple et le plus économique consiste donc à précipiter le mélange incandescent non dans l'eau froide, mais directement dans la solution de carbonate de sodium, qui servira à l'extraction. La récupération du fer aura lieu en fin d'opération, après la séparation de l'alumine à l'état d'aluminate de sodium.

5. EXTRACTION DE L'ALUMINE. — L'extraction est basée sur la réaction de double décomposition suivante :



L'extraction se fait dans un appareil muni d'un agitateur, permettant une agitation très énergique de la masse, et à l'ébullition. Pour éviter une concentration trop forte en aluminat de sodium, on remplace régulièrement l'eau évaporée par addition d'eau bouillante. Il faut en effet noter que les solutions très concentrées d'aluminat de sodium se décomposent spontanément avec précipitation d'alumine colloïdale, très rapidement.

Pour amener une extraction complète, il est nécessaire que le granulé ou les petits fragments soient de nouveau réduits à l'état pulvérulent. Nous avons constaté que la précipitation de la masse incandescente dans la solution de carbonate de sodium froide ne suffit pas pour déliter les grains. Il est donc nécessaire de broyer le granulé après son extinction. Ce broyage est du reste très aisé.

L'extraction dure 3 heures à l'ébullition avec agitation ininterrompue. Certains auteurs ont estimé que, dans des cas analogues, il était nécessaire, pour retirer le maximum d'alumine, de reprendre les boues après la première extraction et de recommencer l'opération avec du carbonate de sodium frais. Nous avons constaté qu'en employant un excès suffisant de solution de carbonate de sodium à 15 o/o, il n'était pas utile de faire les deux extractions. Dans ce cas, en effet, la liqueur, après la première extraction, ne renferme que 0,2 o/o en moyenne d'alumine, ce qui ne justifie pas une deuxième opération. Aussitôt l'extraction terminée, on filtre sous vide la liqueur bouillante, lave les boues à l'eau bouillante jusqu'à ce que la teneur en alumine de ces boues soit négligeable.

La liqueur d'aluminat de sodium est alors traitée en vue de l'extraction de l'alumine.

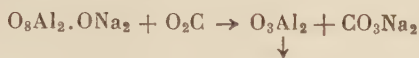
Il est intéressant de noter ici que, étant donné la température de cuisson, la silice contenue dans la bauxite ne se recombine pas à l'état de silicate de calcium. Il est par conséquent inutile de désilicater la liqueur d'aluminat de sodium, comme dans les autres procédés que nous avons cités, le silice restant à l'état amorphe dans les boues.

6. PRÉCIPITATION DE L'ALUMINE. — La précipitation de l'alumine des liqueurs d'aluminat de sodium est une question classique et bien connue. Rappelons que deux procédés sont appliqués industriellement :

a) Le procédé par décomposition spontanée de la solution d'aluminat de sodium en présence d'une petite quantité d'alumine fraîche-

ment précipitée. Nous n'entrerons pas dans les détails de ce procédé.

b) Le procédé de précipitation par le gaz carbonique, selon la formule :



C'est ce procédé que nous avons utilisé. Il permet d'obtenir une alumine hydratée cristallisée, filtrant très facilement. D'autre part, il présente l'intérêt de rendre possible la récupération du carbonate de sodium mis en œuvre.

Les conditions optima de précipitation exigent un chauffage de la solution d'aluminate à 80°-90°, et une carbonatation d'une heure environ. Nous avons déterminé que la précipitation était pratiquement complète après la première carbonatation, et qu'il était par conséquent inutile de procéder à une deuxième carbonatation.

On filtre ensuite l'alumine, lave soigneusement le gâteau à l'eau bouillante de façon à éliminer le carbonate de sodium. Les eaux de lavage jointes au premier filtrat, sont alors envoyées dans un appareil à concentrer. La liqueur de carbonate de sodium, après concentration convenable, rentrera dans le cycle.

7. LES BOUES RÉSIDUAIRES. — Les boues résiduelles sont alors envoyées au séparateur électro-magnétique, en vue de la récupération du fer.

Le fer une fois séparé, les boues ne contiennent plus que du carbonate de calcium, du titane et de la silice. On peut envisager un traitement de ces boues de façon à récupérer le titane, soit par flottation, soit par tout autre procédé approprié.

8. LES RÉSULTATS OBTENUS. — Comme nous l'avons vu, nous avons obtenu à 900°, sur 100 g. de matières globales bauxite plus chaux, un rendement de 74 5 o/o en alumine calcinée.

Ce chiffre, relativement faible, est aisément explicable. Plusieurs facteurs, en effet, entrent en ligne de compte, notamment les quantités de matières mises en jeu et l'appareillage dont nous disposions.

Il est dans ce domaine beaucoup plus aisé de travailler avec des quantités importantes de matière, qui réduisent d'autant les pertes, tout en facilitant les manipulations. Signalons à l'appui qu'un essai fait dans les mêmes conditions, à la même température, sur 300 g. de matière brute nous a donné un rendement de 79 o/o en alumine.

D'autre part, nous avons travaillé avec un matériel très simple, dépourvu des dispositifs spéciaux nécessaires pour amener une bonne marche des opérations. Nous insisterons tout d'abord particulièrement sur le mélange initial de la bauxite et de la chaux. Ce point est très important, car c'est de lui avant tout que dépend la bonne marche de la réaction, par suite le rendement. Ce mélange doit être

réalisé dans un malaxeur assez puissant pour permettre une homogénéisation parfaite de la masse. Or, cet appareil nous faisant complètement défaut, nous fûmes réduit à des procédés de mélange assez primitifs (mélange à la main et à la truelle). De plus, toutes nos cuissons ont été faites en creuset, alors qu'il semble bien que le meilleur et seul type de four pour cette opération soit le four rotatif.

Ces considérations nous permettent d'affirmer que le rendement de 79 o/o en alumine que nous avons obtenu n'est pas un rendement maximum, mais doit être largement dépassé lorsque l'on opère avec un matériel approprié.

L'alumine que nous avons obtenue est très pure : elle est exempte de fer et ne contient que des traces de silice (moins de 0,1 o/o).

CONCLUSIONS

Cette étude nous a amené à des constatations très intéressantes, du point de vue chimique d'abord.

L'alumine amorphe ou cristallisée naturelle est beaucoup plus réactive que l'alumine cristallisée artificielle. Nous avons vu en effet, dans le chapitre précédent, que la température de formation de l'aluminate mono-calcique à partir d'alumine hydratée artificielle et de chaux était de 955° environ. Et encore, la réaction à cette température, pour une cuisson de 3 heures était loin d'être complète. Au contraire, avec la bauxite, la réaction débute à une température beaucoup plus basse et atteint son maximum à 900°.

Du point de vue industriel, le procédé est extrêmement intéressant. Il permet d'obtenir directement une alumine très pure, sans qu'il soit besoin de faire appel à des procédés de désilication. Il permet de plus l'emploi de toutes les bauxites, quelle que soit leur teneur en silice. Ce fait constitue un avantage majeur par rapport au procédé Bayer, qui ne permet que l'emploi de bauxites titrant au maximum 5 o/o de silice.

CHAPITRE VII

L'ALUMINATE DE BARYUM

L'aluminate de baryum a beaucoup moins retenu l'attention des chercheurs que l'aluminate de calcium, et ceci, aussi bien en ce qui concerne les recherches sur le composé pur, qu'en ce qui concerne les études relatives à cet aluminate utilisé comme terme de passage dans la fabrication de l'alumine. Cette désaffection provient sans doute, au moins en partie, du fait que les gisements de sels de baryum sont beaucoup moins répandus dans la nature que les gisements de sels de calcium, et que, commercialement, les prix du carbonate de baryum ou de la baryte sont beaucoup plus élevés que les prix correspondants du carbonate de calcium ou de la chaux vive. Il est évident à première vue, que l'emploi de la baryte ou du carbonate de baryum ne serait intéressant dans la préparation de l'alumine, que dans la mesure où l'on pourrait récupérer le sel de baryum en fin d'opération, et le réintroduire dans le cycle.

Nous étudierons successivement l'aluminate de baryum pur et son application au traitement des bauxites.

1. ALUMINATE DE BARYUM PUR. — Indiquons tout d'abord les méthodes d'analyse de l'aluminate : ici, se présente une différence fondamentale avec l'aluminate de calcium. L'aluminate de baryum est soluble dans l'eau. Cette solubilité a déjà été signalée par Ullmann (41); elle peut atteindre 10 o/o. D'où la méthode d'analyse qui consiste à précipiter la masse cuite dans l'eau, agiter énergiquement, filtrer et doser successivement dans la solution, la baryte à l'état de sulfate de baryum et l'alumine par l'ammoniaque (Martin) (34). Cependant si cette méthode peut donner de bons résultats lorsque la combinaison entre alumine et baryte est complète, elle ne donnera dans le cas où le mélange contient encore de la baryte non combinée, que des résultats très approximatifs, étant donné la solubilité de la baryte dans l'eau.

Grube et Heintz (23) ont mis au point une autre méthode d'analyse : le mélange cuit est traité par l'acide chlorhydrique 2N. L'alumine non combinée est insoluble, tandis que l'aluminate de baryum formé et le carbonate de baryum qui n'a pas réagi se dissolvent. Dans

cette solution, on dose la baryte et l'alumine. D'autre part, sur une seconde prise d'essai, on dose le gaz carbonique, d'où l'on en déduit la quantité de carbonate de baryum n'ayant pas réagi. Cette méthode suppose qu'à part la quantité de carbonate de baryum nécessaire pour former l'aluminate, il ne s'est pas dissocié de carbonate. Or, cette affirmation n'est pas très exacte : si, en effet, la température de dissociation du carbonate de baryum à la pression atmosphérique est de 1200° , il commence cependant à se dissocier dès 1000° . Il faudrait donc admettre que le carbonate ne se dissocie qu'au fur et à mesure que se forme l'aluminate, ou, que toute la baryte formée se combine à l'alumine, ce qui n'est généralement pas le cas, surtout lorsque le chauffage des matières premières n'a pas été très prolongé.

La méthode la plus rigoureuse consisterait à notre avis, à mettre au point un procédé analogue à celui utilisé pour l'aluminate de calcium. Toute la question repose sur la recherche d'un dissolvant de la baryte caustique OBa. Nous avons fait des essais avec l'alcool méthylique, qui ne nous ont pas donné, jusqu'à maintenant, de résultats satisfaisants : la solution est en effet de nature colloïdale et se trouble par chauffage. C'est le seul corps organique qui nous ait donné quelques résultats, du reste très approximatifs. Nous nous réservons de reprendre ultérieurement l'étude de cette question.

Les études ayant trait à l'obtention d'aluminate de baryum par réaction à l'état solide sont encore plus rares que celles ayant trait à l'obtention d'aluminate de calcium.

Nous citerons le travail de Martin (34). Cet auteur a cuit au four à moufle à des températures variant entre 1200° et 1500° des mélanges d'alumine hydratée et de carbonate de baryum dans les proportions :



L'analyse des produits cuits, après dissolution dans l'eau, ne lui a pas permis de caractériser un aluminate mono-barytique défini. L'étude du rapport $\text{O}_3\text{Al}_2/\text{OBa}$ l'a conduit à la conclusion que l'on est en présence d'une solution contenant plusieurs aluminates complexes. Martin a en outre signalé que l'aluminate de baryum est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. La décomposition des solutions se produit avec le temps, et d'autant plus rapidement que ces solutions sont plus concentrées.

Grube et Heintz (23) ont également étudié la réaction à l'état solide entre alumine et carbonate de baryum. Le mélange était introduit dans une capsule de platine et chauffé au four électrique. Pour améliorer cette réaction, ils sortaient le creuset du four au bout de 3 heures de chauffe, broyaient et mélangeaient à nouveau la masse avant de la réintroduire dans le four. Ils ont constaté que à 900° la formation d'aluminate est très lente : au bout de 72 heures de chauffe il n'y a qu'un tiers de l'alumine combinée. La réaction est plus rapide à 1000° , puisqu'au bout de 24 heures elle est à peu près complète.

Nos essais nous ont permis de confirmer ces expériences et d'arriver à des résultats analogues.

En conclusion, nous voyons que l'aluminate de baryum est beaucoup plus lent à se former que l'aluminate de calcium, dans les mêmes conditions de température.

2. APPLICATION AU TRAITEMENT DES BAUXITES. — Cette étude faite comparativement à l'étude de la combinaison bauxite-chaux, a été pratiquée dans les mêmes conditions. Tous nos essais ont été faits par cuisson en granulé ou en petits fragments, pendant 3 heures, à des températures allant de 800° à 1 200° C.

Nous sommes parti de la même bauxite et avons fait les mélanges bauxite-carbonate de baryum ou bauxite-baryte dans une proportion correspondant à celle de l'aluminate mono-barytique $O_3Al_2.OBa$. Ces essais nous ont permis de constater que le rendement de la réaction ne dépasse pas 20,5 o/o en alumine, même à la température de 1 200°.

A la suite de nos essais deux conclusions s'imposent : la température optimum est supérieure à la température de formation de l'aluminate de calcium. De plus, le temps de cuisson doit être largement augmenté.

D'autre part, il ne faut pas perdre de vue, que les minerais notamment de carbonate de baryum sont infiniment moins répandus dans la nature que les minerais de carbonate de calcium. La baryte est donc plus chère que la chaux. Il en résulte que, pour que l'emploi de baryte soit industriellement intéressant, il faut pouvoir récupérer cette baryte pour la faire rentrer dans le cycle. On ne peut se permettre de rejeter le carbonate de baryum en fin d'opération, comme on le fait avec le carbonate de calcium.

Ce problème est théoriquement réalisable, puisque l'aluminate de baryum est soluble dans l'eau. Au lieu de précipiter la masse cuite dans une solution de carbonate de sodium, on la précipite dans l'eau. L'aluminate de baryum se dissout, et on sépare la solution d'aluminate des boues par filtration. C'est sur cette solution que l'on fait la double décomposition avec le carbonate de sodium. Il en résulte de l'aluminate de sodium et un précipité de carbonate de baryum pur.

Cependant, pratiquement cette méthode ne nous a pas donné de résultats très satisfaisants. La solution d'aluminate de baryum n'est pas très stable et s'hydrolyse au bout d'un certain temps ; cette hydrolyse est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. Il faudrait, dans ce cas-là, faire plusieurs extractions successives à l'eau, chacune de courte durée, ce qui entraîne la manipulation de volumes de liqueurs considérables.

Nous avons fait un essai suivant ce procédé : le rendement n'a pas dépassé 15 o/o en alumine.

Nous voyons donc que l'emploi de l'aluminate de baryum comme intermédiaire dans la production de l'alumine ne se révèle pas intéressant.

CHAPITRE VIII

L'ALUMINATE DE MAGNÉSIUM

Des trois aluminates de calcium, baryum, magnésium, ce dernier est certainement celui qui a été le plus négligé. Nos recherches bibliographiques ne nous ont donné que des renseignements incomplets et très brefs.

Le problème de l'analyse de l'aluminate de magnésium n'a pas été résolu. Nous nous retrouvons ici devant la même difficulté qu'avec l'aluminate de calcium. L'aluminate de magnésium est soluble dans l'eau, mais sa solubilité est très faible et il est immédiatement hydrolysé. Il faut donc trouver ici encore un dissolvant de la magnésie n'attaquant pas l'aluminate.

Des essais entrepris avec l'alcool méthylique ne nous ont donné que des résultats peu précis et surtout très inconstants.

Nous avons pensé utiliser une méthode de dosage de la magnésie en présence de sels solubles de magnésium, que nous avons mise au point sous la direction de notre Maître M. le Professeur Paul Remy-Genneté (42). On utilise comme dissolvant de la magnésie calcinée une solution de chlorure d'ammonium en excès. On a la réaction :



Le gaz ammoniac est distillé et recueilli dans un volume connu d'acide sulfurique titré. Un titrage en retour permet de déterminer la quantité d'ammoniac distillée, d'où l'on déduit la quantité de magnésie.

Ce procédé s'est révélé pratiquement inapplicable dans le cas de l'aluminate de magnésium, du fait de l'hydrolyse que subit l'aluminate et qui fausse le dosage.

Dans nos essais, qui ont porté tant sur l'étude de la combinaison alumine hydratée pure — magnésie ou carbonate de magnésium que sur son application au traitement des bauxites, nous nous sommes borné à étudier le rendement en alumine de ces réactions. La masse cuite était traitée par le carbonate de sodium, et après filtration, l'aluminate de sodium était décomposé par le gaz carbonique. Si cette méthode ne nous a pas permis d'étudier rigoureusement l'aluminate de magnésium, elle nous a cependant donné des renseignements précis sur la combinaison alumine-magnésie.

Nous étudierons successivement l'aluminate de magnésium pur et son application au traitement des bauxites.

I. ALUMINATE DE MAGNÉSIUM PUR. — Jander et Stamm (43), les premiers, étudièrent la réaction entre alumine et magnésie. Ces auteurs n'ont donné aucune indication relative à des méthodes analytiques ou à des chiffres de rendements. Ils se bornent à signaler que, d'après l'étude aux rayons X, la combinaison débute dès 900°.

Plus récemment, Castell et Dilnot (44) ont repris l'étude de la combinaison entre alumine et magnésie, par chauffage à une température supérieure à 1 000°.

Nous avons fait des essais de cuisson en granulé ou en petits fragments à des températures allant de 900° à 1 300° C, entre alumine hydratée pure et magnésie ou carbonate de magnésium pur. Les rendements que nous avons obtenus sont extrêmement faibles :

à 900°	le rendement est de 3	o/o en alumine,
à 1 100°	»	» 4,7 o/o »
à 1 300°	»	» 5,2 o/o »

2. APPLICATION AU TRAITEMENT DES BAUXITES. — Les essais ont confirmé les chiffres que nous avons obtenus pour la combinaison de la magnésie avec l'alumine pure. Les cuissons ont également été faites à 900°, 1 100°, 1 300°, et nous ont donné des rendements du même ordre de grandeur.

Notons qu'à 1 300°, on obtient une masse noire, clinkérisée, très dure à broyer.

Nous avons d'autre part fait des essais de cuisson bauxite-dolomie. Voici l'analyse de la dolomie que nous avons utilisée :

O ₂ Si	0,07 o/o
O ₃ Al ₂	0,05 o/o
O ₃ Fe ₂	traces
OCa	31,96 o/o
OMg	20,82 »
Perte au feu	47,35 »

Ces essais ne nous ont donné que des résultats très faibles :

à 900°	le rendement est de 14,6 o/o en alumine
à 1 000°	» » 13,6 o/o »

A la suite des essais que nous avons faits avec la magnésie seule, nous pouvons conclure que dans le cas où on utilise la dolomie, la combinaison est due uniquement à la chaux que contient cette dolomie.

Il ne semble donc pas, en conclusion, que l'aluminate de magnésium soit un terme de passage intéressant pour la production de l'alumine.

CONCLUSIONS

Voici le résumé de nos travaux et les résultats que nous avons obtenus :

I. Nous avons mis au point une méthode d'analyse d'un mélange chaux libre, aluminat de calcium, alumine libre.

II. Nous avons étudié la formation de l'aluminat mono-calcique par réaction à l'état solide, et avons établi que sa température de formation est située aux environs de 955°C .

III. Nous avons fait des essais comparatifs avec la chaux et le carbonate de calcium mis à réagir avec l'alumine, et nous avons montré que chaux et carbonate de calcium réagissent de façon analogue.

IV. Nous avons étudié quelques propriétés chimiques de l'aluminat de calcium obtenu par réaction à l'état solide, et constaté qu'il est légèrement soluble dans l'eau, mais s'hydrolyse presque immédiatement avec précipitation d'alumine colloïdale.

V. Nous avons fait des recherches systématiques sur un procédé de traitement des bauxites siliceuses par les divers oxydes alcalino-terreux et la magnésie et nous avons fait l'étude comparative des rendements. Nous avons établi les meilleures conditions physiques d'emploi des matières premières.

Nous avons pu constater que l'alumine colloïdale ou cristallisée naturelle présente une réactivité très supérieure à l'alumine cristallisée artificielle, notamment en ce qui concerne la température de formation des aluminates.

Il s'ensuit que c'est l'aluminat de calcium qui constitue le terme de passage le plus intéressant pour l'obtention de l'alumine. C'est celui qui se forme à la température la plus basse : par là, on évite la combinaison de la silice du minerai avec la chaux et on obtient une alumine pratiquement pure. C'est d'autre part cet aluminat qui se forme le plus rapidement.

De plus, les gisements de carbonate de calcium sont très répandus dans la nature, généralement au contact de la bauxite, et la chaux est l'intermédiaire le meilleur marché comparativement à la baryte et à la magnésie.

BIBLIOGRAPHIE

1. HEDVAL. — *Z. angew. Chem.*, **49** (1936), 875.
2. JANDER. — *Z. angew. Chem.*, **49** (1936), 879.
3. HUTTIG. — *Z. angew. Chem.*, **49** (1936), 882.
4. DE LAPPARENT. — *Bauxites de la France méridionale* (Imprimerie Nationale, Paris, 1930), 2 et suiv.
5. LACROIX. — *Minéralogie de la France* (Librairie Polytechnique Béranger, Paris, 1910), **3**, p. 342 et suiv.
6. FOX. — *Bauxite and Aluminous Laterite* (The Technical Press L. T. D. London, 1932), 56 et suiv.
7. GYORKI. — *Tonind. Ztg.*, **22** (1932), 291.
8. ROCKSBY. — *Tonind. Ztg.*, **20** (1930), 349.
9. ARSONDAUX. — *Bull. Soc. Franc. Minéralogie*, avril 1913.
10. ARSONDAUX. — *C. R.*, **148** (1909), 937-1115.
11. SOCIÉTÉ ROCHETTE. — B. F. 519 819, 16/4/19-2/2/21.
12. LONZA WERKE ELEKTROCHEMISCHE FABRIKEN. — D. R. P. 535 067, 9/10/31.
13. LONZA WERKE ELEKTROCHEMISCHE FABRIKEN. — D. R. P. 638 879, 24/11/36.
14. DYCKERHOFF PORTLAND ZEMENT WERKE A. G. — B. F. 871 474, 10/4/41-15/1/42.
15. SEAILLES. — B. F. 634 430, 18/9/26-18/11/27.
 B. F. 649 027, 5/7/27-21/8/28.
 Addition 1. N° 34 230 au B. F. 649 027, 20/8/27-8/12/28.
 » 2. N° 34 231 au B. F. 634 430, 20/8/27-8/12/28.
 » 3. N° 34 239 au B. F. 634 430, 29/8/27-8/12/28.
 » 4. N° 34 249 au B. F. 634 430, 6/9/27-8/12/28.
 » 5. N° 36 971 au B. F. 634 430, 13/3/29-13/9/30.
 » 6. N° 42 358 au B. F. 634 430, 23/2/32-18/4/33.
 B. F. 759 012, 29/7/33-7/11/33.
 B. F. 789 323, 27/4/35-12/8/35.
 B. F. 790 688, 31/5/35-9/9/35.
 B. F. 791 395, 18/6/35-30/9/35.
 B. F. 800 551, 13/1/36-4/5/36.
 B. F. 829 794, 8/3/37-19/4/38.
 Addition 1. N° 49 066 au B. F. 829 794, 11/1/38-19/7/38.
 » 2. N° 49 122 au B. F. 829 794, 25/1/38-26/7/38.
 » 3. N° 49 187 au B. F. 829 794, 17/2/38-22/8/38.
 B. F. 857 270, 22/3/39-15/4/40.
 B. F. 870 583, 6/3/41-22/12/41.
16. TREADWELL, SCHNEEBERGER. — *Helv. Chim. Acta*, **22** (1939), 1048.
17. WALTHALL, MILLER, STRIPLIN. — *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, **41** (1945), 55.

18. GOULD. — *Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.)*, **37** (1945), 797.
 19. DUFAY. — *C. R.*, **131** (1900), 541.
 20. LERCH, BOGUE. — *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.)*, **2** (1930), 296.
 21. KONARZEWSKI, LUCASZEWIEZ. — *Zement*, **21** (1932), 533.
 22. NAGAI, NAITO. — *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **33** (1930), 17.
 23. GRUBE, HEINTZ. — *Z. Elektrochemie*, **41** (1935), 797.
 24. BERG. — *Z. Anal. Chem.*, **70** (1927), 341 ; **71** (1927), 23-369.
 25. KRINKE. — *Sprechsaal*, **64** (1931), 556.
 26. WILLARD, NING KANG TANG. — *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.)*, **9** (1937), 357.
 27. SCHWARZ VON BERGKAMPF. — *Z. Anal. Chem.*, **83** (1931), 345.
 28. ZANKO. — *Zav. Lab.*, **5** (1936), 415.
 29. EBELMEN. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **22** (1848), 227.
 30. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **46** (1856), 196.
 31. FREMY. — *Ann. Chim. Phys.* [4], **7** (1866), 70.
 32. DYCKERHOFF. — *Diss. Frankfurt/M.*, 1925.
 33. HACKSPILL, GRANDADAM. — *Ann. Chim.* [10], **5** (1926), 217.
 34. MARTIN. — *Chim. Ind.*, **23** (1930), 564.
 35. HEDVALL, HEUBERGER. — *Z. Anorg. Chem.*, **135** (1924), 69.
 36. EISNER VON GRONOW. — *Zement*, **26** (1942), 495.
 37. RANKIN, WRIGHT. — *Amer. J. Sci.* [4], **39** (1915), 1.
 38. SCHOTT. — *Diss. Heidelberg* (1906), 96.
 39. SHEPHERD, RANKIN, WRIGHT. — *Amer. J. Sci.* [4], **28** (1909), 301.
 40. DE VECCHIS. — B. F. 850 789, 24/2/39-18/9/39.
 41. ULLMANN. — *Enzyklopädie der technischen Chemie*, **1**, 301.
 42. REMY-GENNETÉ, RAMUZ. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **13** (1946), 151.
 43. JANDER, STAMM. — *Z. Anorg. Chem.*, **199** (1931), 165.
 44. CASTELL, DILNOT. — *Nature*, **153** (London, 1944), 653.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	2
CHAPITRE PREMIER. — <i>Quelques considérations d'ordre général sur les aluminates alcalino-terreux</i>	5
CHAPITRE II. — <i>Les bauxites et latérites, minerais d'aluminium</i>	7
CHAPITRE III. — <i>Nouveaux procédés pour la production d'alumine.</i>	9
CHAPITRE IV. — <i>Les méthodes d'analyse de l'aluminate de calcium.</i>	13
CHAPITRE V. — <i>L'aluminate mono-calciqye. Conditions de formation. Propriétés.</i>	21
CHAPITRE VI. — <i>Production industrielle de l'alumine par l'aluminate mono-calciqye</i>	30
CHAPITRE VII. — <i>L'aluminate de baryum</i>	39
CHAPITRE VIII. — <i>L'aluminate de magnésium</i>	42
CONCLUSIONS	44
BIBLIOGRAPHIE.	45

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Les radicaux libres en chimie organique
et leurs propriétés para-magnétiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 4 Mars 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 4 Mars 1947.

Le Recteur de l'Académie,
J. SARRAIL.

